

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la memoria adjunta.

(11) ES	NUMERO	375963	(19) A1
(22)	FECHA DE PRESENTACION	13 DIC. 1978	

Case LI.2526+T.2669

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
	30688 A/77	14 Diciembre 1977	Italia
	29945 A/78	20 Noviembre 1978	Italia

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08C	

(54) TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA VULCANIZACION DE COMPOSICIONES ELASTOMERICAS DE FLUORURO DE VINILIDENO!"

(71) SOLICITANTE (S)

MONTEDISON S.p.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

MILAN (Italia)

(72) INVENTOR (ES)

Giovanni MOGGI  
Livio MANCINI

(73) TITULAR (ES)

MONTEDISON S.p.A.

(74) REPRESENTANTE

D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial

POOR QUALITY

### MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a composiciones vulcanizables a base de copolímeros elastoméricos de fluoruro de vinilideno, un procedimiento de vulcanización para estas composiciones y las composiciones vulcanizadas así obtenidas.

Los elastómeros vulcanizados a base de copolímero de fluoro de vinilideno son bien conocidos por el arte anterior y se utilizan ampliamente en numerosos campos aplicativos, siempre que se requiere una resistencia excepcional a los productos químicos, y disolventes, lubricantes, combustibles, ácidos y productos similares, aún a temperaturas muy elevadas.

Los artículos vulcanizados obtenidos a partir de estos copolímeros elastoméricos encuentran su aplicación mas apropiada como guarniciones de sellado o empaquetaduras en general, tanto en condiciones estáticas como dinámicas, en el campo del motor, aeronáutico, misilístico, naval, mecánico, químico, en las impermeabilizaciones protectoras de diversos soportes tal como, por ejemplo: vestimetos protectores para contacto con agentes químicos agresivos, vainas para cables eléctricos expuestos a elevada radiación térmica y, por último, como revestimientos protectores de contenedores industriales.

De conformidad con el arte anterior mas avanzado para la vulcanización de copolímeros elastoméricos de fluoruro de vinilideno, en calidad de agentes vulcanizantes se utilizan compuestos polinucleófilos y en particular compuestos aromáticos polihidroxiclicos (o de tio-derivados análogos), tal cual o en forma salificada.

Estos productos conducen, en efecto, a productos vulcanizados de características físico-químicas absolutamente satisfactorias y de resistencia térmica totalmente satisfactoria.

5. Sin embargo, estos productos tienen la desventaja de requerir tiempos de vulcanización extremadamente prolongados, por lo que se utilizan en combinación con sustancias que tienen una acción aceleradora.

10. Sin embargo, con los sistemas de vulcanización conocidos no es posible obtener una adherencia satisfactoria a los metales de las composiciones vulcanizadas, ni es posible llevar a cabo el moldeo por inyección de artículos con breves recorridos y en ausencia del fenómeno de "scorching".

15. Entre las sustancias que desarrollan una acción aceleradora de conformidad con el arte anterior mas avanzado se describen derivados de aminas terciarias conteniendo 4 (cuatro) enlaces de nitrógeno-carbono covalentes y derivados de fosfinados terciarios conteniendo 4 (cuatro) enlaces de fósforo-carbono covalentes (patento francesa nº 2.091.806 y nº 2.096.115).

20. Ahora se ha descubierto, sorprendentemente, que ciertos compuestos conteniendo 1 o mas enlaces de fósforo-nitrógeno simples pueden utilizarse convenientemente como agentes aceleradores de vulcanización para fluoroelastómeros.

25. No todos los compuestos que contienen el enlace P-N ejercen una acción aceleradora en la vulcanización de fluoroelastómeros; por ejemplo los no activos son compues-

tos tal como fosfin-imina  $(C_6H_5)_3P = N-C_6H_5$ , mientras que el fosforano isostérico correspondiente (véase patente británica 1.413.857)  $(C_6H_5)_3P = CH-R$  se describe como un agente de aceleración.

5. Por el contrario, de conformidad con este invento pueden utilizarse, convenientemente, los compuestos obtenidos de la reacción de ciertos derivados aminofosfínicos tri-coordinados tal como, por ejemplo, el producto de reacción entre tris-dimetilamida de ácido fosforoso  $[(CH_3)_2N]_3P$  y haluros de alquilo.

10. Se forma así un compuesto cuyo mecanismo de acción es todavía desconocido pero que persumiblemente se comporta como un par iónico en la interfase entre una fase orgánica representada por el elastómero y una fase inorgánica representada por cargas de óxidos y de hidratos alcalinotérricos presentes en la fórmula de vulcanización.

15. Así pues, el objeto de este invento consiste en proporcionar composiciones vulcanizables a base de copolímeros elastoméricos de fluoruro de vinilideno, conteniendo en calidad de agentes vulcanizantes compuestos polinucleófilos que están exentos de los inconvenientes antes citados.

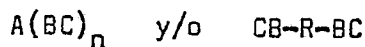
20. Todavía otro objeto de este invento consiste en proporcionar un procedimiento de vulcanización para composiciones a base de copolímeros elastoméricos de fluoruro de vinilideno exentos de los inconvenientes antes citados y que proporcionarán productos vulcanizados con un elevado grado de adherencia a los substratos metálicos.

25. Un tercer objeto de este invento consiste en proporcionar composiciones vulcanizadas a base de compo-

siciones elastoméricas de fluoruro de vinilideno, y que están exentas de los inconvenientes antes citados y que pueden prepararse mediante moldeo por inyección.

- Estos y todavía otros objetos pueden obtenerse con composiciones vulcanizables constituidas por:
5. I) 100 partes en peso de un copolímero elastomérico de fluoruro de vinilideno, con uno o más monómeros fluorados o cloro-fluorados, etilénicamente insaturados, tal como, por ejemplo: 1-hidropenta-fluoropropeno, 2-hidropenta-fluoropropeno, 1,1-dihidrotetra-fluoropropeno, hexafluoropropeno, tetra-fluoroetileno, trifluorocloroetileno, éteres alquílicos y arilvinílicos, parcialmente o totalmente fluorados, y similares.
  10. II) 1-40 partes en peso de un aceptor de ácidos inorgánicos, constituido por uno o más óxidos básicos de metales bivalentes elegidos del grupo constituido por óxido de magnesio, óxido de calcio, monóxido de plomo, óxido de zinc y/o entre uno o mas fosfitos de plomo básicos, eventualmente en forma de complejos o de quelatos catiónicos.
  15. III) 0,5-10 partes en peso de uno o mas compuestos básicos elegidos del grupo constituido por hidrato de calcio, hidrato de estroncio e hidrato de bario, las sales metálicas de ácidos débiles tal como: carbonatos de calcio, estroncio, bario, sodio y potasio, benzoato y fosfatos, eventualmente en forma de complejos con agentes quelantes o acomplejantes catiónicos normales del tipo bien conocido por los expertos en el arte;
  20. IV) 0,5-15 partes en peso, pero de preferencia 1-6 partes en peso de un agente vulcanizantes a base de uno o mas
  - 25.

compuestos polihidroxílicos y/o politiólicos de las fórmulas generales:



en donde A es un radical arilénico;

5. n es un número entero igual o superior a 2,

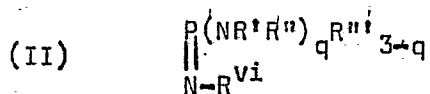
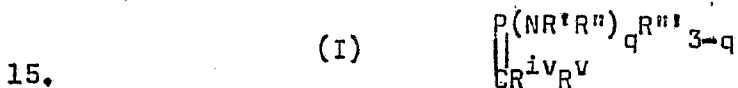
B es oxígeno o azufre;

C es hidrógeno o un metal alcalino;

R es un radical alquilénico o cicloalquilénico, mono- o polialquilencicloalquílico, o

10. alquilendiárfílico u oxoalquilendiárfílico;

V) 0,05-5 partes en peso de un acelerador de vulcanización a base de derivados aminofosfínicos de las fórmulas generales:



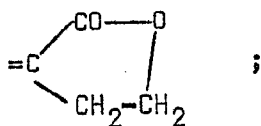
en donde

R<sup>I</sup>, R<sup>II</sup> y R<sup>III</sup>, iguales o distintos entre sí, pueden ser:

20. grupos de alquilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo, oxialquilo o poli-oxialquilo con una función OH terminal libre o eterificada, conteniendo de 1 a 18 átomos de carbono, pero de preferencia de 1 a 12, y pueden contener, como sustituyentes, halógenos, CN, OH, grupos carbalcoxílicos;

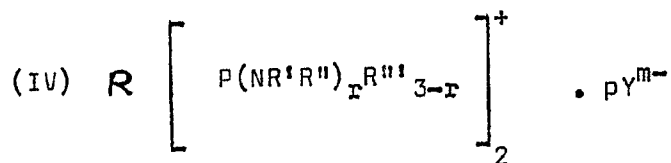
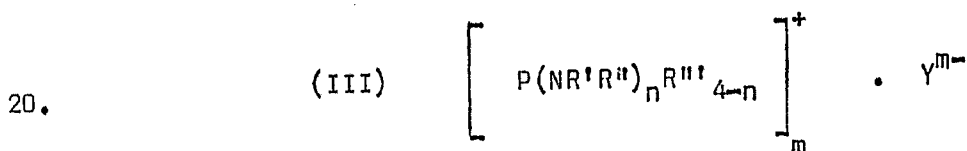
25. además R<sup>I</sup> y R<sup>II</sup> pueden conectarse entre sí para formar con el átomo de nitrógeno un anillo heterocíclico;

- q es un número entero comprendido entre 1 y 3;  
 $R^{IV}$  es hidrógeno o grupo de alquilo conteniendo de 1 a 16 átomos de carbono, o grupo carbalcoxílico  $-COOR$  en donde R es alquilo de  $C_1-C_8$ ;  
 5.  $R^V$  es un grupo carbalcoxílico  $-COOR$  en donde R es alquilo de  $C_1-C_8$ , o grupo  $-CN$ , o  $-CONH_2$ , o alquilo de  $C_1-C_{16}$ , o arilo;  
 $R^{IV}$  y  $R^V$  pueden conectarse entre sí para formar con el átomo de carbono un grupo cíclico tal como, por ejemplo:



15.  $R^{VI}$  es un grupo de arilo, o un grupo de carbalcoxilo  $-COOR$  en donde R es un alquilo de  $C_1-C_8$ , o un grupo de carbariloxilo  $-COOAr$  en donde Ar es arilo;

o del tipo iónico, comprendido en las fórmulas:



25. en donde:

$R^I$ ,  $R^{II}$  y  $R^{III}$  tienen el significado antes indicado para las fórmulas (I) y (II);

R es un radical alquilénico, arilénico u oxoalqui-

lénico bivalente,

$n$  es un número entero comprendido entre 1 y 4;

$n$  es un número entero comprendido entre 1 y 3,

$m$  es un número entero comprendido entre 1 y 3;

5. correspondiente a la valencia del anión Y; y

$m.p = 2.$

El anión Y de valencia  $m$  puede ser orgánico o inorgánico, tal como haluro, perclorato, nitrato, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, oxalato, acetato, estearato, haloacetato, p.toluensulfonato, o como OH. Puede ser también un

10. anión complejo tal como, por ejemplo;  $ZnCl_4^{--}$ ,  $CdCl_4^{--}$ ,  $NiBr_4^{--}$ ,  $HgI_3^-$ ,  $HgI_4^{--}$ .

El empleo de los aniones acomplejados con sales metálicas resulta particularmente convenientes, por cuanto que

15. estos compuestos pueden introducirse en la mezcla tal cual, sin la ayuda de agentes vehiculantes, utilizados usualmente en el arte anterior para compuestos de una estructura de sal amónica que resultan de difícil obtención en estado cristalino sólido.

20. Las composiciones vulcanizables del tipo anteriormente descrito se vulcanizan por medio de un procedimiento, asimismo objeto de este invento, que consiste en calentar primero dichas composiciones bajo presión y a temperaturas comprendidas entre 130°C y 230°C, pero de preferencia entre 160° y 200°C, durante un período comprendido entre 0,5 y 60 minutos, pero de preferencia entre 1 y 20 minutos; post-  
25. -vulcanizado luego los artículos manufacturados así obtenidos en una estufa u horno, a presión atmosférica, y a temperaturas comprendidas entre 130° y 315°C, pero de preferencia entre 200°C

y 275°C, durante un período comprendido entre 5 y 48 horas, pero de preferencia entre 10 y 24 horas.

5. Ahora se ha descubierto, sorprendentemente, que las composiciones vulcanizables de conformidad con este invento pueden transformarse en artículos manufacturados de cualquier forma y dimensión, mediante extrusión y sucesiva vulcanización, utilizando asimismo técnicas de moldeo por inyección altamente automatizadas. En efecto, a las temperaturas de plastificación usuales para moldeo por inyección no se experimentan inconvenientes debido a prevulcanización o desgarros bajo calor.

10. Estos artículos manufacturados exhiben una excelente resistencia a la deformación permanente y a la compresión, una tendencia mínima a la prevulcanización en relación al tiempo y temperatura de almacenamiento o a las temperaturas de las técnicas de elaboración particulares, tal como por ejemplo extrusión, y exhiben una elevada resistencia al envejecimiento térmico. Además pueden acoplarse a soportes metálicos o soportes de sus aleaciones, hacia los que muestran una adherencia excepcional aún a elevadas temperaturas, por ejemplo a 250°C y mas.

15. Se ha apreciado también que las composiciones vulcanizables, que comprenden los aditivos de I) a V) tal como se ha indicado anteriormente, no causan fenómenos de pegajosidad y ensuciamiento de los moldes, por lo que los desechos de producción se eliminan prácticamente con lo que se permiten elevados rendimientos de producción y ciclos de elaboración extremadamente regulares.

20. Los procedimientos de conformidad con este in-

5            vento resultan particularmente indicados en el caso de copolí-  
              meros que contienen de 30 a 70 moles % de fluoruro de vinili-  
              deno y de 70 a 30 moles % de 1-hidro-pentafluoropropeno y/o  
              hexafluoropropeno o de terpolímeros de fluoruro de vinilide-  
              no/tetrafluoroetileno/hexafluoropropeno y/o 1-hidropentafluor-  
              propeno, en donde las cantidades porcentuales de los tres  
              monómeros están comprendidas, respectivamente, entre 40 y 80,  
              30 y 10 y 30 y 10 moles por ciento.

10.           Mas generalmente, el procedimiento de la con-  
              formidad con este invento puede aplicarse, convenientemente  
              a todos los materiales poliméricos fluorados de tipo elasto-  
              mérico, conteniendo eventualmente sustituyentes distintos de  
              flúor y cloro, y también a mezclas de dos o mas elastómeros  
              fluorados.

15.           Los compuestos polihidroxílicos o politiólicos  
              que han de utilizarse como agentes de vulcanización de confor-  
              midad con el invento son aquellos bien conocidos por los ex-  
              pertos en el arte. Mas particularmente apropiados para los  
              fines del invento son: hidroquinonas, resorcina, catecol, naf-  
              toles, polihidroxibenzofenonas, bisfenoles y sus derivados  
              conteniendo en el anillo aromático y/o en el grupo alifático  
              (R = alquilendiarileno) sustituyentes distintos de hidrógeno  
              y, en particular, halógenos tal como cloro y flúor, y tiolde-  
              rivados correspondientes, tal cual y como mono, bisalificados  
              o polisalificados con metales alcalinos; dioles alifáticos  
              y cicloalifáticos inferiores tal como 1,4-butandiol; dioles  
              di-alquilencicloalifáticos tal como 1,4-(di-hidroximetil)-  
              ciclohexano o dioles dialquilenaromáticos tal como 1,4(dihi-  
              droximetil)benceno y los tioles derivados correspondientes,

tal cual y como mono- o bi-salificados con metales alcalinos.

Las clases preferidas de productos que han de utilizarse de conformidad con este invento como aceleradores incluyen compuestos de las fórmulas previamente citadas

5. (I) y (II) en donde:

$R^{IV}$  es H o  $-CH_3$ ,  $R^V$  es  $-COOCH_3$  o  $-COOC_2H_5$ ;

$R^{VI}$  es  $-C_6H_5$  o  $-C_6H_4CH_3$ ;

$R^{VII}$  es alquilarilo como bencilo o alquilo con 1 a 6 átomos de carbono;

10.  $R^I$  y  $R^II$  son metilo o etilo;

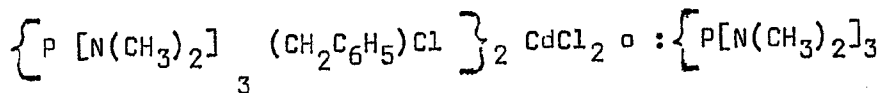
q = 2 o 3 en la fórmula (I) y 3 en la fórmula (II).

Los compuestos preferidos de las fórmulas (III) y (IV) son aquellos en donde  $R^I$ ,  $R^II$  y  $R^{III}$  tienen el significado antes indicado, Y es  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $J^-$ ,  $HgI_4^{---}$  o  $CdCl_4^{---}$ .

15. Ejemplos de compuestos que son particularmente apropiados para utilizarse en la composición vulcanizable de este invento son los siguientes:

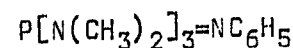
[Los nombres se han desprendido fundamentalmente de las reglas del Chemical Abstract: evidentemente los compuestos pueden representarse también en forma iónica según las fórmula

20. (III) y (IV) antes expuestas];



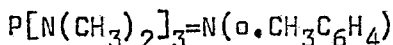
$(CH_2C_6H_5) \left. \right\}^{++} \cdot CdCl_4^{--}$  dicloro-bis[1-cloro-1-bencil-N,N',N''-hexametil-fosforantriamina]-cadmio (II); punto de fusión = 149°C.

25.



triamida N,N',N''-hexametil, N''' fenil, fosforimídica: (aceite) punto de ebullición (0,5 mm de Hg) = 100°C se preparó tal como se ha descrito por H. Goldwhite y col. (J. Chem. Soc. Dal-

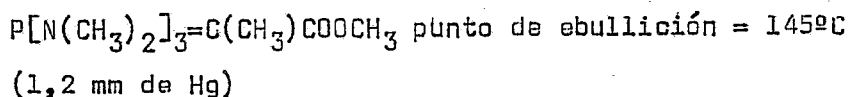
ton 1975, 12).



triamida N,N',N"-hexametil,N" (o.tolil), fosforimídica: (aceite)

punto de ebullición = 140°C (0,1 mm de Hg) se preparó según

5. I.N. Zhmurova y col. (Zh. Obshch. Khim 1968, 2078; véase CH. Abstr. 70, 28999 b)

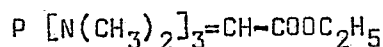


N,N',N" hexametil, -1-[(carbometoxi)etiliden]fosforantriamina (aceite).

10.

Este producto se preparó a partir de 1 bromo, 1(carbometoxi-etil)-N,N',N"-hexametil-fosforan-triamina (obtenida por reacción de éster metílico del ácido alfa-bromopropiónico con triamida hexametil-fosforosa en dioxano a 70°C) con K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en propionitrilo en reflujo durante 2 horas.

15.

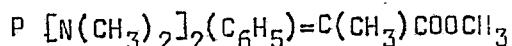


N,N',N", hexametil, 1-[(carbetoxi)metilen]-

fosforano triamina (aceite) punto de ebullición = 150°C (1,5 mm de Hg).

20.

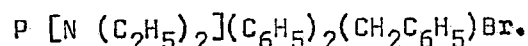
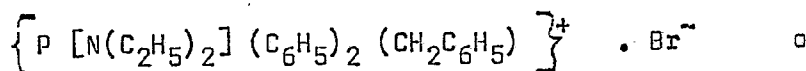
Este compuesto se preparó como se ha indicado anteriormente pero utilizando bromoacetato de etilo.



N,N', tetrametil, 1 fenil, 1- [(carbometoxi)

etiliden]fosforano diamina, (aceite) se preparó en forma similar, a partir de bis (dimetilamino)fenil fosfina y éster metílico del ácido alfa-bromopropiónico.

25.



- 1 bromo-,1 difenil-1 bencil-N dietil-  
 -fosforanamina punto de fusión = 242°C.  
 $P[N(C_2H_5)_2](C_6H_5)_2(CH_2C_6H_5)Cl$   
 1 cloro-1,1 difenil-1 bencil-N dietil-  
 fosforanamina p.f. = 216°C
5.  $P[N(C_2H_5)_2](C_6H_5)_2(CH_2C_6H_5)BF_4$   
 1 tetrafluoroborato-1,1 difenil-1 bencil-N  
 dietil-fosforanamina p.f. = 130°C
10.  $P[N(C_2H_5)_2](C_6H_5)_2(CH_3)I$   
 1 yodo-1,1 difenil-1 metil-N dietil-  
 -fosforanamina p.f. = 128°C
- $P[N(C_2H_5)_2](C_6H_5)_2(CH_3)I \cdot HgI_2$   
 diyodo[1 yodo-1,1-difenil-1 metil-N  
 dietil-fosforanamina]Mercurio (II) p.f. = 116°C
15. (Los compuestos antes indicados se han preparado de  
 modo similar al descrito por G. Ewart y col. (Jr. of  
 Chem. Soc., 1962, 3984).  
 El tetrafluoroborato se preparó a partir del  
 cloro correspondiente con  $NaBF_4$ ).
20.  $CH_2 \left\{ P[N(CH_3)(C_6H_5)](CH_3)_2 \right\}_2 \cdot 2 ClO_4$   
 bis(1 perclorato-1,1 dimetil-N metil,N fenil-  
 -fosforamina)metano  
 $P[N(CH_3)_2]_2(C_6H_5)_2ClO_4$   
 1 perclorato-1,1 difenil-N,N'-tetrametil-
25. -fosforandiamina p.f. = 161°C  
 $P[N(C_2H_5)_2]_2(C_6H_5)_2ClO_4$   
 1 perclorato-1,1-difenil-N,N'-tetraetil-  
 -fosforandiamina p.f. = 150°C

Los compuestos precedentes se han preparado tal como se ha descrito por R. Appel y R. Milker (Ber., 108, 249 (1975)-].

Por el contrario, operando tal como describe R.F. Hudson y col. (Helv. Ch. Acta, 47, 632) (1964); se prepararon los compuestos siguientes:

5.  $P[N(CH_3)_2]_2(C_6H_5)(C_6H_5CH_2)Br$   
1 bromo-1 fenil-1 bencil-N,N'-tetrametil-  
-fosforandiamina p.f. = 179°C
10.  $P[N(CH_3)_2](C_6H_5)(C_6H_5CH_2)Cl$   
1 cloro-1 fenil-1 bencil-N,N'-tetrametil-  
-fosforandiamina p.f. = 180°C
15.  $P[N(C_2H_5)_2](C_6H_5)(C_6H_5CH_2)Br$   
1 bromo-1 fenil-1 bencil-N,N'-tetraetil-  
-fosforandiamina p.f. = 164°C
15.  $P[N(C_2H_5)_2]_2(C_6H_5)(C_6H_5CH_2)Cl$   
1 cloro-1 fenil-1 bencil-N,N'-tetraetil-  
-fosforandiamina p.f. = 135°C
20.  $P[N(C_2H_5)_2]_2(C_6H_5)(C_6H_5CH_2)BF_4$   
1 tetrafluoroborato-1 fenil-1 bencil-  
-N,N'-tetraetil-fosforandiamina p.f. = 75°C  
(preparada a partir del cloruro correspondiente con  $NaBF_4$ )
25.  $P \left[ \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2\text{CH}_2 \diagdown \\ \text{N} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{CH}_2 \diagup \end{array} \right]_2 (C_6H_5)(CH_3) \quad p.f. = 167^\circ\text{C}$   
preparado según Michaelis y col. Ber. 31, 1044

(1898).

Por último, según G. Ewart y col., (loc. cit.) se prepararon los compuestos siguientes:

5.  $P[N(CH_3)_2]_2 (C_6H_5)(CH_3) J \cdot HgI_2$   
diyodo[1 yodo-1 fenil-1 metil-N,N' tetra-  
metil-fosforandiamina]Mercurio (II) p.f. = 133°C
10.  $\{ P[N(CH_3)_2]_2 (C_6H_5)(CH_3) J \}_2 HgI_2$   
Diyodo bis[1 yodo-1 fenil-1 metil-N,N'  
tetrametil-fosforandiamina]Mercurio (II) p.f. = 78°C
10.  $\{ P[N(CH_3)(C_2H_5)]_2 (C_6H_5)(CH_3) J \}_2 HgI_2$   
diyodo bis[1 yodo-1 fenil-1 metil-N,N' di-  
-metildietil-fosforandiamina]Mercurio (II) p.f. = 159°C
- Entre los compuestos de fosforantriamina pueden citarse
15.  $P[N(CH_3)_2]_3(CH_3)J$   
1 yodo-1 metil-N,N',N'' hexametil-fosforan-  
triamina p.f. >300°C
- preparado tal como describe H. Moth y H.J. Vetter [Ber. 98, 1981 (1965)]
20.  $P[N((CH_3)_2]_3 (CH_2C_6H_5)Cl$   
1 cloro-1 bencil-N,N',N''-hexametil-fosforan-  
triamina p.f. = 208°C
25.  $P[N(CH_3)_2]_3 2-ClC_6H_4CH_2)Cl$   
1 cloro-1(o.clorobencil)-N,N',N''-hexametil-  
-fosforantriamina p.f. = 232°C
- 1-cloro-1(m,p.diclorobencil)-  
-N,N',N''-hexametil-fosforantriamina p.f. = 144°C

Preparado como se describe en la patente es-  
tadounidense nº 2.703.814 a nombre de MONSANTO Chemical Com-

pany.

Con el mismo método se prepararon los compuestos siguientes:

5.  $P[N(C_2H_5)_2]_3 (C_6H_5CH_2)Cl$   
1 cloro-1 bencil-N,N',N"-hexaetil-  
-fosforantriamina p.f. = 105°C
- $P[N(C_2H_5)_2]_3 (C_6H_5CH_2)Br$   
1-bromo-1 bencil-N,N',N"-hexaetil-  
-fosforantriamina p.f. = 98°C
10.  $P[N(C_2H_5)_2]_3 (C_6H_5CH_2)PF_6$   
1 hexafluorofosfato-1 bencil-  
-N,N',N"-hexaetil-fosforantriamina p.f. = 113°C

preparado a partir del cloruro correspondiente por la acción de  $HPF_6$ .

15.  $P[N(C_2H_5)_2]_3 (CH_3)I$   
1 yodo-1 metil-N,N',N" hexaetil-  
-fosforantriamina p.f. = 52°C

El compuesto tetraamino-sustituido:

20.  $P[N(CH_3)_2]_4 I$  1 yodo-N,N',N",N"' octametil-fosforantetraamina p.f. > 300°C

se preparó según el método descrito por P. Haasemann y J. Goubeau en 'Zeitung der Anorganischen Allgemeinen Chemie', 408 293-303 (1974).

25. La cantidad de agente de aceleración que ha de utilizarse en el procedimiento de conformidad con este invento, si bien puede permanecer dentro de los límites aquí indicados anteriormente, depende de la solubilidad del aditivo en el elastómero fluorado, de la presencia o ausencia de obstrucciones estéricas en el propio aditivo, del grado de basi-

5. ciedad de la composición vulcanizable y de muchos otros factores vinculados a los otros derivados particulares utilizados, del tipo forma y dimensión del artículo manufacturado que ha de prepararse, de las condiciones de vulcanización y del sistema y procedimientos de calentamiento durante la vulcanización.

10. Las composiciones vulcanizables de conformidad con el invento pueden contener, además de las sustancias previamente indicadas en I) - V), negro de humo, rellenos blancos y coloreados, plastificantes y lubricantes de tipo conocido, tal como: estearatos, arilfosfatos, poliéteres, poliésteres, polietileno, y otros aditivos conocidos, según las técnicas normalmente adoptadas por los usuarios de los elastómeros fluorados.

15. Los componentes de las composiciones vulcanizables de conformidad con este invento son de fácil incorporación en el copolímero elastomérico del fluoruro vinilidénico, tanto por separado como mezclados previamente, o pueden solubilizarse en disolventes y luego adsorberse en rellenos inertes con un gran área superficial, sin que surja ningún fenómeno secundario indeseable, tal como, por ejemplo, eflorescencia superficial motivada por fenómenos de migración en el interior de la composición vulcanizable.

20.

25. De este modo pueden obtenerse buenas velocidades de vulcanización a temperaturas normales de elaboración sin por ello incurrir en el peligro de prevulcanizaciones (scorchings) en las etapas de elaboración preliminares que preceden la propia operación de vulcanización.

Por último, otra ventaja, de conformidad con este invento, consiste en la completa eliminación del "flash shrinkage" indeseado en el molde de vulcanización a presión cerrado sobre los productos elastoméricos fluorados, en particular en el caso de juntas de anillo-O.

5.

En una forma preferida de realización del procedimiento objeto de este invento la mezcla del compuesto amino-fosfónico o su complejo metálico (0,1-1 partes en peso) y el agente de vulcanización (1-6 partes en peso) se adiciona en el elastómero fluorado (100 partes en peso), antes de la adición del aceptor de ácido (2-10 partes en peso), con los compuestos básicos (1-7 partes en peso), con los rellenos de refuerzo e inertes, lubricantes, plastificantes y con otros aditivos posibles.

10.

Operando de este modo se obtiene una vulcanización rápida, controlada y uniforme, sin el peligro de que aparezcan fenómenos indeseados tal como, por ejemplo, prevulcanizaciones durante las diversas etapas de elaboración de la mezcla o durante su almacenamiento.

15.

De modo análogo se evita cualquier peligro de pérdidas debido a volatilización durante la preparación y conservación de las composiciones vulcanizables, mientras que, además, no se requieren precauciones especiales por parte del personal a cargo de las operaciones de elaboración.

20.

Los elastómeros fluorados obtenidos de las composiciones de conformidad con el invento pueden utilizarse como juntas de sellado, para estanqueidad estática o dinámica, como juntas en los campos del motor, ingeniería mecánica y naval, como prendas o vestidos protectores contra el contac-

25.

to con agentes químicos agresivos, como vainas protectoras para cables eléctricos cuando deban exponerse a radiaciones térmicas intensivas, así como en otras aplicaciones análogas.

5. Los ejemplos que se ofrecen a continuación tienen fines puramente ilustrativos sin que en modo alguno deban tomarse como de carácter limitativo.

EJEMPLO 1

Siguiendo las técnicas previamente descritas se prepararon los compuestos siguientes:

10.  $A_1 = P[N(C_2H_5)_2](C_6H_5)_2(C_6H_5CH_2) Br$   
 $A_2 = P[N(C_2H_5)_2]_2(C_6H_5)(CH_3)J$   
 $A_3 = P[N(CH_3)_2]_3(CH_3)J$   
 $A_4 = P[N(CH_3)_2]_3(C_6H_5CH_2)Br.$   
 $A_{12} = P[N(CH_3)_2]_3 = NC_6H_5$   
15.  $A_{13} = P[N(CH_3)_2]_3 = N(o.CH_3)C_6H_4$   
 $A_{14} = P[N(CH_3)_2]_3 = C(CH_3)COOCH_3$   
 $A_{15} = P[N(CH_3)_2]_2(C_6H_5) = C(CH_3)COOCH_3$

20. Estos compuestos se utilizaron como componentes de composiciones vulcanizables de copolímeros elastoméricos o sus mono-sales alcalinas, como agentes vulcanizantes.

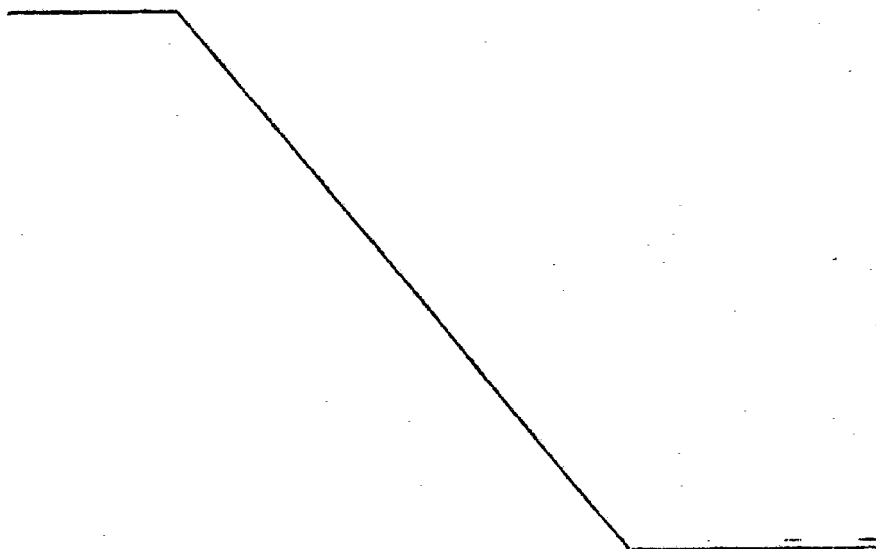
25. Para esta finalidad se utilizaron mezclas constituidas por 100 partes en peso de un elastómero fluorado del tipo conocido en el mercado bajo el nombre de Tecnoflon NM (marca de Montedison S.p.A. y relativa a un copolímero elastomérico de fluoruro de vinilideno con hexafluoropropeno en una relación molar de 4:1, con una viscosidad Mooney ML (1+4) a 100°C = 75, y con un peso específico a 25°C de 1,816 g / cm<sup>3</sup>), 5 partes en peso de óxido de magnesio con elevada

actividad superficial, 30 partes en peso de negro de humo MT y 8 partes en peso de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

5. El compuesto del tipo anteriormente indicado se mezcló con el agente de vulcanización y a continuación se incorporó en el elastómero bruto en una mezcladora de rodillos (molino de rodillos) enfriada mediante circulación de agua, antes de adicionar los otros componentes de la mezcla.

10. De este modo se prepararon 8 mezclas que se sometieron luego a vulcanización a  $185^\circ\text{C}$  durante 12 minutos, bajo presión. A continuación se sometieron las mezclas a post-vulcanización en un horno de circulación de aire e intercambio a  $250^\circ\text{C}$ , durante 20 horas, con un desarrollo gradual de la temperatura de  $100^\circ\text{C}$  a  $250^\circ\text{C}$  en 5 horas.

15. En la Tabla I que sigue se exponen los datos relativos a la composición cualitativa-cuantitativa de las mezclas bajo examen y con respecto a las características de los artículos vulcanizados con éstas obtenidos.



T A B L A 1

FORMULACION N°		1	2	3	4
	Tecnoflon NM partes en peso	100	100	100	100
	MgO (Maglite D) " "	3	3	3	3
	Ca(OH) <sub>2</sub> " "	7	7	7	7
	Negro de humo MT " "	30	30	30	30
5.	Hidroquinona " "	1,2	1,2	1,2	1,2
	Accelerador A <sub>1</sub> milimoles	1	-	-	-
	" " A <sub>2</sub> " "	-	1	-	-
	" " A <sub>3</sub> " "	-	-	1	-
	" " A <sub>4</sub> " "	-	-	-	1
10.	<u>Carac. termo-mecanica</u>				
	O.D.R. 170°C (1)				
	Torsion libras/pulgadas				
	despues de minutos: 2,5	11	20	16	19
15.	" " 5	37	49	34	24
	" " 7,5	64	65	49	60
	" " 10	77	89	60	73
	" " 15	91	93	82	86
	20	98	95	97	94
20.	30	103	98	106	96
	<u>Viscosidad</u>				
	Mooney MS a 121°C (2)				
	minima	50	48	52	51
25.	minutos para aumento de 10 puntos	40	56	+2 puntos despues de 60 minutos	46
	<u>Vulcanizacion</u>				
	Prensa 170°C x 10 min.				
	horno 250°C x 16 h.				
	modulo de elasticidad al				

T A B L A 1 (continuacion)

FORMULACION nº	1	2	3	4
100% de alargamiento kg/cm <sup>2</sup> (3)	65	70	85	75
carga de rotura kg/cm <sup>2</sup> (3)	160	155	140	150
alargamiento en la rotura en	190	185	200	205
5. % (3)				
dureza, IRHD (4)	73	75	70	75
deformacion por compresion en anillos-0 (ø 25,4 x 3,53 mm):				
(5)				
10. a 200°C x 70 horas	21	19	20	19
a 200°C x 168 "	30	30	31	28

- (1) Segun ASTM D 2705+68 T utilizando un "oscillating disk rheometer" (disco biconico)
15. (2) Segun ASTM D 1646-63, utilizando un rotor de pequeño tamaño
- (3) Segun ASTM D4 12-62T sobre piezas de prueba de 2 mm de espesor
- (4) Segun ASTM D 14 15-68 sobre piezas de prueba de 6 mm de espesor; lectura despues de 30 segundos
20. (5) Segun ASTM D 395-61, metodo B.

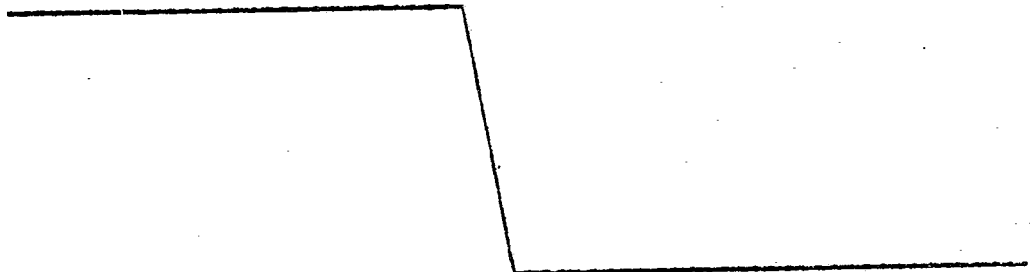


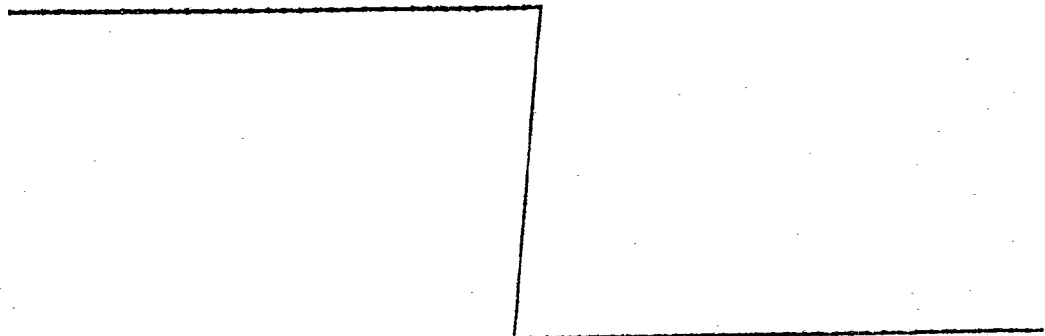
TABLA 1. (Continuacion)

FORMULACION nº	5	6	7	8
Tecnoflon MM partes en peso	100	100	100	100
MgO (Maglite D) " "	3	3	3	3
Ca(OH) <sub>2</sub> " "	7	7	7	7
Negro de humo MF " "	30	30	30	30
Hidroquinona " "	1,2	1,2	1,2	1,2
Acelerador A <sub>12</sub> milimoles	1	-	-	-
" " A <sub>13</sub> " "	-	1	-	-
" " A <sub>14</sub> " "	-	-	1	-
" " A <sub>15</sub> " "	-	-	-	1
<u>Carac. termo-mecanica</u>				
O.D.R. 170°C (1)				
Torsion libras/pulgadas				
despues de minutos 2,5	19	14	10	12
" " 5	47	36	35	45
" " 7,5	62	48	60	66
" " 10	86	57	75	90
" " 15	91	85	90	94
" " 20	93	96	96	96
" " 30	96	101	100	98
<u>viscosidad</u>				
Mooney MS a 121°C (2)				
minima	50	47	51	52
minutos para aumento de 10 puntos	44	55	42	58
<u>Vulcanizacion</u>				
prensa 170°C x 10 min				
horno 250°C x 16 h.				

TABLA 1 (Continuacion)

FORMULACION Nº	5	6	7	8
modulo de elasticidad al 100% de alargamiento kg/cm <sup>2</sup> (3)	65	80	75	75
carga de rotura kg/cm <sup>2</sup> (3)	155	150	145	155
5. alargamiento en la rotura en % (3)	185	195	200	195
dureza, IRHD (4)	70	75	70	70
deformacion por compresion en anillos-O (Ø 25,4x3,53 mm): (5)				
10. a 200°C x 70 horas	20	21	19	18
a 200°C x 168 "	32	31	32	30

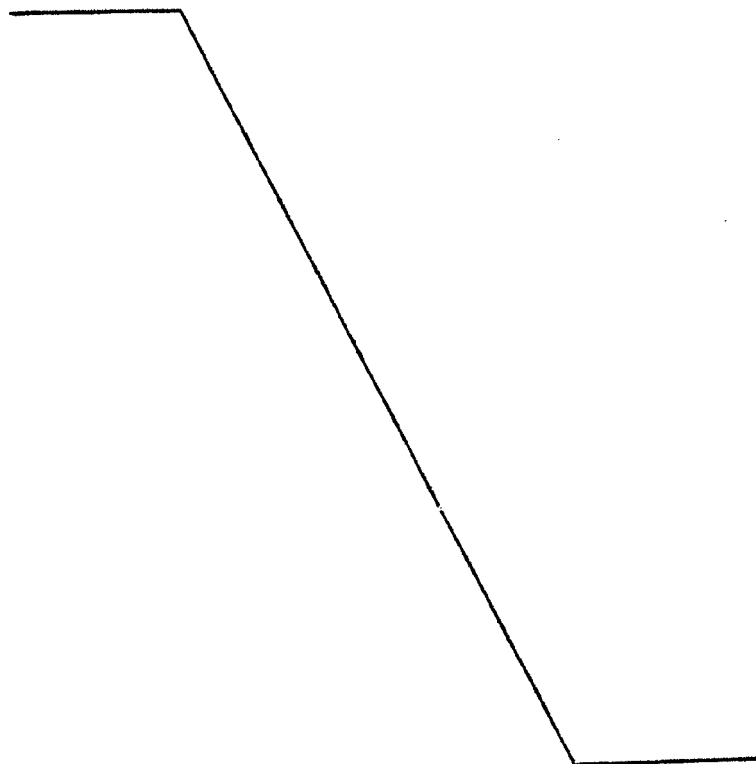
- (1) Segun ASTM D 2705+68 T utilizando un "oscillating disk rehometer" (disco biconico)
15. (2) Segun ASTM D 1646-63, utilizando un rotor de pequeño tamaño
- (3) Segun ASTM D4 12-62 T sobre piezas de prueba de 2 milímetros de espesor;
- (4) Segun ASTM D 14 15-68 sobre piezas de prueba de 6 mm de espesor;
20. lectura despues de 30 segundos
- (5) Segun ASTM D 395-61, metodo B.



EJEMPLO 2.

Se prepararon distintas mezclas de vulcanización, conteniendo los agentes de vulcanización polioxidrílicos indicados en la Tabla 2. Los aceleradores  $A_1$ ,  $A_{12}$  y  $A_{14}$  son los indicados en el ejemplo precedente.

5. Se utilizó el elastómero fluorado conocido en el mercado bajo el nombre de Tecnoflon NL (marca de Montedison S.p.A. relativa a un copolímero elastomérico de fluoruro de vinilideno con hexafluoropropeno en una relación molar de 4:1, con una viscosidad Mooney ML (1+4) a 100°C = 45 y con un peso específico, a 25°C, igual a 1.816 g/cm<sup>3</sup>).
- 10.



T A B L A 2

FORMULACION nº		9	10	11	12
	Tecnoflon NL partes en peso	100	100	100	100
	Maglite D " "	5	5	5	5
	Ca(OH) <sub>2</sub> -VE (1) " "	5	5	5	5
	Negro de humo MT " "	30	30	30	30
5.	Bisfenol A " "	2,3	-	-	-
	Bisfenol AF " "	-	1,8	-	-
	Sulfondifenol " "	-	-	2,4	-
	mono K-2-4-di-hidroxibenzo- fenona " "	-	-	-	2,2
10.	A <sub>1</sub> " "	0,6	0,6	0,65	0,8
	<u>Características termo-mecánicas:</u>				
	O.D.R. 170°C				
15.	Torsion minima en pulgadas/libras	12	19	11	12
	T <sub>2</sub> en minutos (2)	5,2	3	4,3	6,3
	T <sub>50</sub> " " (3)	7,2	4,6	5,7	9,4
	Torsion maxima en pulgas- das/libras	86	120	95	85
20.	<u>VISCOSIDAD</u>				
	Mooney MS a 121°C				
	minima	39	38	47	41
	minutos para aumento de 10 puntos	46	+2puntos despues de 50 mi nutos	+1punto despues de 50 minutos	39
25.	<u>VULCANIZACION</u>				
	en prensas a 170°C durante 10 minutos				

T A B L A 2 (continuacion)

FORMULACION Nº	9	10	11	12
un un horno a 250°C durante 16 horas				
Modulo elastico al 100% alargamiento kg/cm <sup>2</sup>	55	70	65	55
5. Carga de rotura kg/cm <sup>2</sup>	130	165	140	135
Alargamiento en la rotura en %	210	200	155	160
Dureza, IRHD	70	74	73	81
Deformacion por compresion anillos-0 (Ø 25,4 x 3,53 mm)				
a 200°C x 70 horas	28	13	22	24
a 200°C x 168 horas	40	23	39	35
<u>Post-tratamiento termico:</u>				
a 275°C x 70 horas				
15. Variaciones en % de modulo al 100%	+14	0	+21	+18
Variaciones en % de carga de rotura	-21	-18	-14	-15
Variaciones en % de alargamiento	-19	0	-4	-12
20. Variaciones de dureza, en puntos:	+2	0	+1	+3

(1) Marca de STURGE Ltd. (Inglaterra)

25. (2) Tiempo en minutos necesario para el aumento del valor minimo 2 pulgadas/libras.

(3) Tiempo en minutos necesario para obtener una torsión de 50 pulgadas/libras.

T A B L A 2 (continuacion)

FORMULACION Nº	13	14	15	16
Tecnoflon partes en peso	100	100	100	100
Maglite D " "	5	5	5	5
Ca(OH) <sub>2</sub> -VE (1) " "	5	5	5	5
Negro de humo MT " "	30	30	30	30
Bisfenol A " "	2,3	-	-	-
Bisfenol AF " "	-	1,8	-	-
Sulfondifenol " "	-	-	2,4	-
Mono K-2-4-di-hidroxibenzofenona	-	-	-	2,2
A <sub>12</sub> " "	0,5	0,5	0,55	0,75
<u>Características termo-mecánicas:</u>				
O.D.R. 170°C				
Torsion minima en pulgadas/libras	13	18	12	13
T <sub>2</sub> en minutos (2)	5,5	3	5	6,5
T <sub>50</sub> en minutos (3)	7,5	4,4	6	9,1
Torsion maxima en pulgadas/libras	87	120	95	86
<u>VISCOSIDAD</u>				
Mooney MS a 121°C				
minima	40	37	45	42
minutos para aumento de 10 puntos	47	+2puntos despues de 50 minutos	+1punto despues de 50 minutos	40
<u>VULCANIZACION:</u>				
en prensas a 170°C durante 10 minutos				
en un horno a 250°C durante 16 horas				

T A B L A 2 (continuacion)

FORMULACION Nº	13	14	15	16
Modulo elastico al 100% de alargamiento $\text{kg/cm}^2$	55	70	60	55
Carga de rotura $\text{kg/cm}^2$	125	160	145	140
Alargamiento en la rotura en %	205	195	160	155
Dureza, IRHD	70	75	76	80
Deformacion por compresion, anillos-0 ( $\phi$ 25,4x3,53 mm)				
a 200°C x 70 horas	29	12	21	25
a 200°C x 168 horas.	40	23	40	33
<u>Post-tratamiento termico:</u>				
<u>a 275°C x 70 horas</u>				
Variaciones en % de modulo al 100%	+ 15	0	+18	+16
Variaciones en % de carga de rotura	- 20	-16	-14	-14
Variaciones en % de alargamiento	- 13	0	- 3	-11
Variaciones de dureza, en puntos:	+ 3	0	+1	+2

(1) Marca de STURGE Ltd. (Inglaterra)

(2) Tiempo en minutos necesario para el aumento del valor minimo 2 pulgadas/libras.

(3) Tiempo en minutos necesario para obtener una torsion de 50 pulgadas/libras.

T A B L A 2 (Continuacion)

FORMULACION nº	17	18	19	20
Tecnoflon NL partes en peso	100	100	100	100
Madlite D " "	5	5	5	5
Ca(OH) <sub>2</sub> -VE (1) " "	5	5	5	5
Negro de humo MT " "	30	30	30	30
5. Bisfenol A " "	2,3	-	-	-
Bisfenol AF " "	-	1,8	-	-
Sulfondifenol " "	-	-	2,4	-
Mono K-2-4-di-hidroxibenzofo- nona	-	-	-	2,2
10. A <sub>14</sub>	0,5	0,5	0,55	0,7
<u>Características termo-mecánicas:</u>				
O.D.R. 170°C				
Torsion minima en pulgadas/ <u>li</u> bra				
	14	19	12	13
15. T <sub>2</sub> en minutos (2)	5	3,2	4,5	6,5
T <sub>50</sub> en minutos (3)	6,9	4,8	5,6	9,5
Torsion maxima en pulgadas/ <u>li</u> bra				
	90	115	95	90
<u>VISCOSIDAD</u>				
20. Mooney MS a 121°C				
minima	39	38	46	41
minutos para aumento de 10 puntos	47	+2puntos despues de 50 mi nutos	+1punto despues de 50 minutos	40
25.				

T A B L A 2 (continuacion)

FORMULACION Nº	17	18	19	20
<u>VULCANIZACION:</u>				
en prensas a 170°C durante 10 minutos				
en un horno a 250°C durante 16 horas				
5.				
Modulo elastico al 100% de alargamiento kg/cm <sup>2</sup>				
	55	65	65	60
Carga de rotura kg/cm <sup>2</sup>				
	130	160	140	140
Alargamiento en la rotura en %				
	210	195	160	155
10.				
Dureza IRHD				
	70	75	72	80
Deformacion por compresion anillos-0 (Ø 25,4±3,53 mm)				
a 200°C x 70 horas				
	29	14	21	22
a 200°C x 168 horas.				
	41	22	38	32
15.				
Post-tratamiento termico:				
a 275°C x 70 horas				
Variaciones en % de modulo al 100%				
	+ 43	+ 5	+ 20	+ 15
20.				
Variaciones en % de carga de rotura				
	- 20	- 16	-12	-15
Variaciones en % de alargamiento				
	- 17	- 5	- 4	- 12
25.				
Variaciones de dureza, en puntos:				
	+ 3	0	+ 1	+ 2

(1) Marca de STURGE Ltd. (Inglaterra)

(2) Tiempo en minutos necesario para el aumento del valor minimo 2 pulgadas/libras.

(3) Tiempo en minutos necesario para obtener una torsion de 50 pulgadas/libras.

EJEMPLO 3

En este caso se utilizo bisfenol AF como agente de vulcanizacion y los compuestos siguientes como aceleradores:

- A<sub>5</sub> = P[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cl
- A<sub>6</sub> = P[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>(2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)Cl
- A<sub>7</sub> = P[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)PF<sub>6</sub>
- A<sub>8</sub> = P[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)J
- A<sub>9</sub> = P[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)BF<sub>4</sub>
- A<sub>12</sub> = como en el ejemplo 1
- A<sub>13</sub> = " " "
- A<sub>14</sub> = " " "
- A<sub>15</sub> = " " "

Las formulaciones y resultados obtenidos se han expuesto en la Tabla n<sup>o</sup> 3



T A B L A 3

FORMULACION N°

21 22 25 24 25

Tecnoflon NM	Partes en peso	100	100	100	100	100
Maglite D	" "	3	3	3	3	3
Ca(OH) <sub>2</sub> - VE (†)	" "	6	6	6	6	6
Negro de humo MT	" "	25	25	25	25	25
Bisfenol AF	" "	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
A5	" "	0,4	-	-	-	-
A6	" "	-	0,6	-	-	-
A7	" "	-	-	-	0,7	-
A8	" "	-	-	-	-	-
A9	" "	-	-	0,5	-	-
<b>Características termo-mecánicas</b>						
O.D.R. 170°C						
Torsion minima en pulgada/libras		21	20	17	22	23
T <sub>2</sub> minutos		3,8	3,6	3,1	2,5	3,4
T <sub>50</sub> minutos		4,9	4,1	4,6	3,1	5,2
Torsion maxima en pulgada/libras.		100	115	105	120	120
<b>VISCOSIDAD</b>						
Mooney MS a 121°C		58	51	50	49	50
minima						

T A B L A 3 (continuacion)

FORMULACION Nº	21	22	23	24	25
minutos para aumento de 10 puntos	45	+ 1 punto des- pues de 58 minu- tos	+ 4 pun- tos des- pues de 50 minu- tos	44	45
<u>VULCANIZACION:</u> en prensa a 170°C x 10 minutos en horno a 250°C x 16 horas Modulo elastico al 100% de alargamiento kg/sq.cm Carga de rotura kg/cm <sup>2</sup> Alargamiento en la rotura en % Dureza, IRHD Deformacion por compresion, anillo-0 (Ø 24,4 x 3,53 mm) a 200°C durante 70 horas a 200°C durante 336 horas	55 155 215 66	65 160 200 67	65 145 195 69	70 140 160 65	70 145 165 68
	16 40	17 42	15 33	18 38	18 41

(+) Marca de STURGE Ltd. (Inglaterra)

T A B L A N º 3 (continuacion)

FORMULACION n º	26	27	28	29
Tecnoflon NM	100	100	100	100
Maglite D	3	3	3	3
Ca(OH) ~ VE (+)	6	6	6	6
Negro humo MT	25	25	25	25
Bisfenol AF	1,6	1,6	1,6	1,6
A12	0,4	-	-	-
A13	-	0,45	-	-
A14	-	-	0,4	-
A15	-	-	-	0,4
<u>Características termo-mecánicas</u>				
O.D.R. 170°C				
Torsion minima en pulgada/libras	21	20	19	21
T <sub>2</sub> minutos	3,7	2,9	3,7	3,6
T <sub>50</sub> minutos	4,8	4,1	5,1	5,2
Torsion maxima en pulgada/libras.	115	120	115	120
<u>VISCOSIDAD</u>				
Mooney MS a 121°C	50	51	49	51
minima				

T A B L A 3 (continuacion)

FORMULACION N°	26	27	28	29
minutos para aumento de 10 puntos	45	55	44	44
<u>VULCANIZACION:</u>				
en prensa a 170°C x 10 minutos				
en horno a 250°C x 16 horas				
Module elastico al 100% de alargamiento kg/sq.cm <sup>2</sup>	65	70	65	70
Carga de rotura kg/sq.cm <sup>2</sup>	150	155	165	165
Alargamiento en la rotura en %	180	195	200	205
Dureza, IRHD	67	68	69	67
Deformacion por compresion, anillos-0 (Ø 24,4x 3,53 mm)				
a 200°C durante 70 horas.	20	21	18	18
a 200°C durante 336 horas.	39	40	39	37

(+) Marca de STURGE Ltd. (INGLATERRA)

EJEMPLO 4

5. Se moldearon por inyección anillos "O" de 2,6 mm de espesor y 20 g cada uno, según las formulaciones expuestas en la Tabla 4. La matriz de moldeo de los anillos "O" tenía 16 impresiones. Los aceleradores utilizados en la mezcla fueron los siguientes:

$A_1, A_4, A_{12}, A_{14}, A_{15}$ : tal como se ha expuesto en el ejemplo 1.

$A_{10}$  = Yoduro de N-metoxi, N-metil-piperidinio.

10.  $A_{11}$  = Yoduro de n,propil-tributil-amonio.

A las temperaturas de plastificación usuales, con los aceleradores  $A_{10}$  y  $A_{11}$  del arte anterior, se encontraron dificultades en la inyección debido al fenómeno de prevulcanización "scorching".

15. Con el descenso de la temperatura de plastificación los tiempos de inyección resultaron excesivamente prolongados y aparecieron fenómenos de pegajosidad y desgarro bajo el calor.

T A B L A 4

FORMULACIONES N <sup>o</sup>	30	31	32	33
Tecnoflon NM partes en peso	100	100	100	100
Maglite D " " "	5	5	5	5
Ca(OH) <sub>2</sub> -VE (+) " " "	5	5	5	5
Negro de humo MT " " "	25	25	25	25
Polietileno AC/6 17A (1) " " "	1	1	1	1
Cera de carnauba " " "	1	1	1	1
Bisfenol AF " " "	1,65	1,65	1,65	1,65

T A B L A 4 (Continuación)

FORMULACIONES Nº	30	31	32	33
A <sub>1</sub> partes en peso	0,5	- -	- -	-
A <sub>4</sub> " " "	-	0,45	-	-
A <sub>10</sub> " " "	-	-	0,85	-
A <sub>11</sub> " " "	-	-	-	0,65
Temperaturas de plasticificación a 95°C				sin inyección debido a la prevulcanización
Tiempo de inyección	1 seg.	1,5seg.	3 seg.	
Temperatura del molde a 200°C				
Tiempo de vulcanización	19.seg.	21 seg.	20 seg. artículos con señales de prevulcanización	
Temperatura de plasticificación a 70°C				
Tiempo de inyección	2 seg.	3 seg.	12 seg.	18 seg.
Temperatura del molde a 90°C				
Tiempo de vulcanización	29 seg.	51 seg.	31 seg.	35 seg. artículos con señales de prevulcanización fácilmente sujetos a desgarros

(+) Marca de STURGE Ltd. (Inglaterra)

(1) Polietileno producido por ALLIED

T. A. B. L. A. 4 (Continuación)

FORMULACIONES Nº	34	35	36
Tecnoflon NM partes en peso	100	100	100
Maglite D " " "	5	5	5
Ca(OH) <sub>2</sub> -VE (+) " " "	5	5	5
Negro de humo MT " " "	25	25	25
Polietileno AC/6 17A (1) " " "	1	1	1
Cera de carnauba " " "	1	1	1
Bisfenol AF " " "	1,65	1,65	1,65
A <sub>12</sub> " " "	0,4	-	-
A <sub>14</sub> " " "	-	0,45	-
A <sub>15</sub> " " "	-	-	0,45
Temperatura de plas- tificación a 95°C			
Tiempo de inyección	1,5 seg.	1,5 seg.	1 seg.
Temperatura del mol- de a 200°C			
Tiempo de vulcani- zación	18 seg.	27 seg.	20 seg.
Temperatura de plas- tificación a 70°C			
Tiempo de inyección	3 seg.	3 seg.	2 seg.
Temperatura del mol- de a 90°C			
Tiempo de vulcani- zación	35 seg.	40 seg.	42 seg.

(+) Marca de STURGE Ltd. (Inglaterra)

(1) Polietileno producido por ALLIED

EJEMPLO 5

Como se sabe una de las mas extendidas aplicaciones de los elastómeros fluorados se encuentra en el campo de las juntas tanto para el sellado estático como dinámico.

5. Bajo este aspecto un campo particularmente importante ha demostrado ser el de juntas en árboles giratorios obtenidas por medio de retentor de aceite o anillos de sellado de aceite.

10. En este caso es indispensable que entre la parte elastomérica y el inserto metálico exista una perfecta adhesión, resistente aún a elevadas temperaturas (200°-250°C. La adhesión se obtiene durante la etapa de vulcanización en la prensa, utilizando el adhesivo Chemosil 510 (+), marca del producto de Henkel, un producto líquido que se extiende previamente sobre la pieza de prueba.

15. Es necesario que exista un perfecto equilibrio entre la velocidad de vulcanización de la mezcla y la acción del agente de ataque.

20. En caso de una velocidad de vulcanización excesivamente elevada la parte elastomérica se reticula en un tiempo muy breve, antes de que el adhesivo ejerza su acción. En este caso se produce el completo desprendimiento de la parte elastomérica del inserto metálico. Por consiguiente es absolutamente necesario que la acción del acelerador se desarrolle en perfecta concomitancia con la del adhesivo.

25. Dicho de otro modo, la curva de vulcanización no debe mostrar una gráfica que ascienda en sentido completamente vertical, de modo que del valor mínimo al valor máxi-

no transcurra un cierto lapso de tiempo (3 - 9 minutos).

Esta exigencia se satisface por completo con los aceleradores de este invento.

- En la Tabla 5 se han resgistrado los valores de la fuerza adhesiva, valores que se han determinado por medio de un dinamómetro AMSLER, para formulaciones de Tecnoflon conteniendo aceleradores A<sub>1</sub> y A<sub>4</sub> de conformidad con este invento (formulaciones 37 y 38), ya indicados en el ejemplo nº 1, y con fines comparativos, los obtenidos utilizando un acelerador del arte anterior, del tipo de sal amónica cuaternaria (formulación 39) que ejerce una acción de aceleración pronunciada.

T A B L A 5

- Valores de adhesión de CAUCHO/metal (ASTM D 429-68 TRT. B - (DEG 9) para algunas composiciones vulcanizables: FORMULACIONES Nº

		37	38	39
Tecnoflon NM	Partes en peso	100	100	100
Maglite D	" " "	5	5	5
Ca(OH) <sub>2</sub>	" " "	5	5	5
Negro de humo MT	" " "	30	30	30
Bisfenol AF	" " "	1,6	1,6	1,6
A <sub>1</sub>	" " "	0,5	-	-
A <sub>4</sub>	" " "	-	0,5	-
Tetrabutilam- nio J	" " "	-	-	0,6
Fuerza adhesiva Después de vulca- nización en prensa	kg/cm <sup>2</sup>			
a 175°C duran- te 12 minutos		9*	7,6*	3

T A B L A 5 (Continuación)

	37	38	39
Después de post-vulcanización en un horno			
a 200°C durante 24 horas	6,6*	4,9*	-
Después de envejecimiento térmico			
á 250°C durante 7 días.	4,2	4*	-

(+) Los valores hallados y anteriormente expuestos no deben considerarse "efectivos" por cuanto no se refieren a fenómenos de clara rotura con separación "clean breakaway", sino que se refieren a fenómenos de rasgado y rotura de la parte elastomérica. Esto explica el hecho de que el valor de adherencia decrece cuando se pasa de una vulcanización a 180°C bajo presión a una vulcanización a 250°C en un horno, hasta el tratamiento térmico a 250°C durante 7 días, precisamente debido a que la fragilidad del elastómero fluorado es directamente proporcional al grado de vulcanización obtenido que depende a su vez directamente de la temperatura y el tiempo de tratamiento.

= . =

REIVINDICACIONES

25. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones.

1. Procedimiento para la vulcanización de composiciones elastoméricas de fluoruro de vinilideno, ca-

racterizado porque en su realización comprende calentar bajo presión en una matriz, a una temperatura comprendida entre 130°C y 230°C, durante un período de tiempo entre 0,5 y 60 minutos, una composición constituida por:

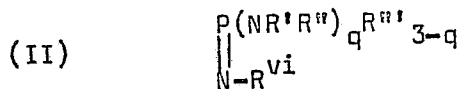
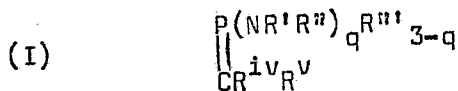
5. I) 100 partes en peso de un copolímero elastomérico de fluoruro de vinilideno, con uno o mas monómeros etilénicamente insaturados fluorados o clorofluorados, tal como: 1-hidropentafluoropropeno; 2-hidropentafluoropropeno; 1,1-dihidrotetrafluoropropeno; hexafluoropropeno; tetrafluoroetileno; trifluorocloroetileno; éteres vinílicos de fluoroalquilo y fluoroarilo y similares;
10. II) 1-40 partes en peso de un aceptor de ácidos inorgánicos constituido por uno o mas óxidos básicos de metales bivalentes, elegidos del grupo constituido por:
15. óxido de magnesio, óxido de calcio, monóxido de plomo, óxido de zinc y/o uno o mas fosfitos de plomo básicos, eventualmente en forma de complejos o quelatos catiónicos;
20. III) 0,5-10 partes en peso de uno o mas compuestos básicos, elegidos de un grupo constituido por fosfatos de calcio, estroncio, bario, sodio y potasio, eventualmente en forma de complejos con agentes quelantes o acomplejantes catiónicos normales del tipo conocido por los expertos en el arte;
25. IV) 0,5-15 partes en peso, de un agente vulcanizante a base de uno o mas compuestos polihidroxílicos y/o politiólicicos de las fórmulas generales
- $$A(BC)_n \text{ y/o } CB-R-BC$$
- en donde A es un radical arilénico;

- n es un número entero igual o mayor que 2,
- B es oxígeno o azufre;
- C es hidrógeno o un metal alcalino;
- R es un radical de alquilenc o cicloalquileo, mono- o polialquilencicloalquilo, o alquilendiario u oxoalquilendiario;

5.

V) 0,05-5 partes en peso de un acelerador de vulcanización basado en un derivado aminofosfínico de las fórmulas generales:

10.



en donde

15.

$R^I$ ,  $R^{II}$  y  $R^{III}$ , iguales o distintos entre sí, pueden ser: grupos de alquilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo, oxialquilo o poli-oxialquilo con una función OH terminal libre o eterificada, conteniendo de 1 a 16 átomos de carbono, pero de preferencia de 1 a 12 átomos de carbono y pueden contener, como sustituyentes, halógenos, grupos CN, OH, carbalcoxilo; además

20.

$R^I$  y  $R^{II}$  pueden conectarse entre sí para formar con el átomo de nitrógeno un anillo heterocíclico;

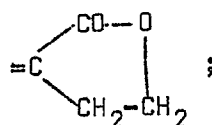
25.

$q$  es un número entero comprendido entre 1 y 3;  
 $R^{IV}$  es hidrógeno o un grupo alquílico conteniendo de 1 a 16 átomos de carbono, o el grupo carbalcoxílico -COOR en donde R es un alquilo de  $C_1-C_8$ ;  
 $R^V$  es un grupo carbalcoxílico -COOR en donde R es

un grupo de alquilo de  $C_1-C_8$ , o  $-CN$ , o  $-CONH_2$ ,  
o alquilo de  $C_1-C_{16}$  o arilo;

$R^{IV}$  y  $R^V$  pueden conectarse entre sí para formar con  
el átomo de carbono un grupo cíclico tal como,  
por ejemplo:

5.

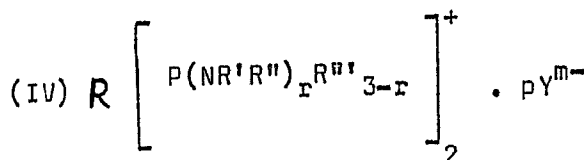
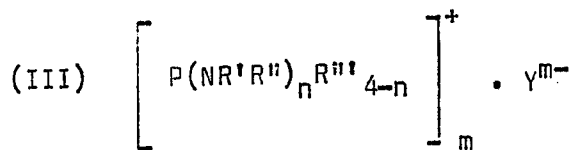


$R^{VI}$  es un grupo arílico, o un grupo carbalcoxílico  
 $-COOR$  en donde R es un grupo alquílico de  $C_1-C_8$ ,  
o un grupo carbariloxílico  $-COORAr$  en donde Ar  
es arilo;

10.

o del tipo iónico, comprendido en las fórmulas:

15.



20.

en donde

$R$ ,  $R''$  y  $R^{VI}$  tienen el significado antes indicado para  
las fórmulas (I) y (II);

$R$  es un radical bivalente alquilénico, arilénico  
o oxoalquilénico;

25.

$\underline{n}$  es un número entero comprendido entre 1 y 4;

$\underline{r}$  es un número entero comprendido entre 1 y 3;

$\underline{m}$  es un número entero comprendido entre 1 y 3,  
correspondiente a la valencia del anión Y; y

$m.p = 2$ .

Y es un anión de valencia  $m$ , orgánico o inorgánico, eventualmente en forma de un complejo con sales metálicas,

5. y, el producto manufacturado resultante se postvulcaniza en estufa u horno, a presión atmosférica y a una temperatura comprendida entre 130°C y 315°C, durante un período de tiempo entre 5 y 48 horas.

10. 2. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la formación o moldeado de dicho producto manufacturado se obtiene por medio de extrusión caliente o mediante moldeado por inyección, con una vulcanización contemporánea parcial de la composición.

15. 3. Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en la composición elastomérica que se somete a vulcanización, el acelerador de vulcanización (V) está constituido por los compuestos definidos por las fórmulas (I), (II), (III) o (IV), en donde preferentemente:

20.  $R^{iv}$  es H o  $CH_3$ ,  $R^v$  es  $-COOCH_3$  o  $-COOC_2H_5$ ;

$R^{vi}$  es  $-C_6H_5$  o  $-C_6H_4CH_3$ ;

$R^{vi}$  es alquilarilo como bencilo o alquilo con 1 a 6 átomos de carbono;

$R^i$  y  $R^{ii}$  son metilo o etilo;

$q = 2$  o  $3$  en la fórmula (I) y  $3$  en la fórmula (II);

25. Y es  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $J^-$ ,  $HgI_4^{---}$  o  $CdCl_4^{---}$ .

4. Procedimiento para la vulcanización de composiciones elastoméricas de fluoruro de vinilideno.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 47 páginas foliadas y es-

critas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 13 Diciembre 1978

p.a.

JAI ME ISE RN

P. P.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Jesus Picazo', is written over a horizontal line. The signature is somewhat stylized and partially obscured by the line.

Firmado: JESUS PICAZO