

P - 20.104

TR, 4066
Rehecha I.



261741

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY, entidad norteamericana, establecida en N^o 1144 East Market Street, Akron, Summit, Ohio, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES DE CAUCHO SINTETICO".

Este invento se refiere en términos generales a la preparación de caucho sintético, a composiciones de caucho sintético mejoradas y a productos obtenidos mediante el uso de estas composiciones mejoradas. Más específicamente, este invento se refiere a la preparación de polímeros de butadieno-1,3 en los que las unidades monómeras polimerizadas están presentes en el polímero predominantemente en la configuración cis-1,4. De modo todavía más específico, el invento se refiere a la preparación de productos (y a estos productos) producidos mediante el uso de polímeros de butadieno-1,3 que contienen por lo menos 60%



261741

y preferiblemente 90 %, de sus unidades monómeras polimerizadas en la configuración cis-1,4.

5 La producción de polímeros estereoespecíficos a partir de dienos de una manera general, y butadieno y poliisopreno específicamente, ha recibido considerable atención en los últimos años. Se han desarrollado técnicas, particularmente desde el punto de vista del catalizador, para producir polímeros que contienen predominantemente la configuración cis-1,4.

10 El objeto general de este invento es producir, partiendo de polímeros de polibutadieno predominantemente cis-1,4, composiciones preparadas que poseen propiedades físicas vulcanizadas notables. Otro objeto es producir artículos comerciales mejorados obtenidos a partir de polímeros de polibutadieno predominantemente cis-1,4. Objetos más específicos abarcan
15 la provisión de polibutadieno predominantemente cis-1,4 mezclado que puede tratarse satisfactoriamente en equipo para caucho corriente tal como amasadoras de caucho, "banburies", calandrias y extrusores, la provisión de polibutadieno predominantemente cis-1,4, preparado, que, desde el punto de vista
20 económico, es ventajoso, y la provisión de neumáticos cuyo índice de desgaste de la banda de rodadura está a un nivel que hasta ahora era completamente inasequible mediante el uso de los mejores cauchos naturales o sintéticos y las técnicas de composición más avanzadas actualmente conocidas. Otros objetos
25 aparecerán a medida que psigue la descripción.

Algunos de los objetos de este invento se consiguen por el uso de negro de horno super-abrasión intermedio, al que se denominará en las líneas que siguen, negro ISAF, como agente de reforzamiento para los polímeros de polibutadieno predominantemente cis-1,4. Otros objetos se consiguen mezclando el
30



261741

5 polibutadieno predominantemente cis-1,4 con negro ISAF y con niveles controlados, relativamente pequeños, de azufre. Objetos adicionales de este invento se consiguen por el uso de negro ISAF, los niveles relativamente pequeños de azufre y aceites de tratamiento de caucho a base de petróleo en la composición de los polímeros de polibutadieno cis-1,4. Otros objetos más, se consiguen empleando el negro ISAF, el aceite de tratamiento de caucho a base de petróleo y las cantidades controladas de azufre con mezclas del polímero de butadieno cis-1,4 y 10 "cauchos de tratamiento". Los objetos más específicos se consiguen empleando los polímeros de polibutadieno cis-1,4, compuestos de la manera indicada arriba y descritos con mayor detalle más adelante, en la fabricación de neumáticos y particularmente en la parte de la banda de rodadura de los mismos.

15 Como se ha indicado arriba, los polibutadienos predominante cis-1,4 a que se refiere este invento son los que contienen por lo menos 60 % de las unidades monómeras de butadieno-1,3 polimerizadas en la configuración cis-1,4. Estos polímeros y su preparación se han descrito en varios trabajos y patentes. 20 Un método conveniente para preparar estos polímeros consiste en emplear trialcohol-aluminios, tales como trietil-aluminio y triisobutil-aluminio, juntamente con tetrayoduro de titanio, según se describe en la patente belga 551.851 de la Phillips Petroleum Company. Estos sistemas particulares de catalizador 25 se prefieren por la razón de que se obtienen, mediante su uso, niveles mayores de contenido cis-1,4 y porque se ha observado generalmente que el mejoramiento en las propiedades físicas y el incremento en la vida de servicio de los productos obtenidos con polímeros de polibutadieno cis-1,4 están en relación 30 directa con la cantidad de contenido cis-1,4 en el polímero.

261741



5 empleado. Los contenidos de cis-1,4 en exceso de 90 % se consiguen consistentemente mediante el uso de estos sistemas particulares de catalizador. Un método alternativo e igualmente eficaz para la preparación de los polímeros de polibutadieno cis-1,4 es mediante el uso de catalizadores que contienen mezclas de cloruro cobaltoso, cloruro níqueloso o bromuro níqueloso con un trialcohol-aluminio, tal como trietil-aluminio o triisobutil-aluminio.

10 Se ha descubierto de acuerdo con este invento que las propiedades físicas del polibutadieno cis-1,4 curado se mejoran, si el caucho se mezcla con el negro de carbono conocido con el nombre de negro de horno super-abrasión intermedio (ISAF). Este mejoramiento en las propiedades físicas mediante el uso del negro ISAF es sorprendente e inesperado, en el sentido de que es evidente, incluso cuando se hace la comparación con los tipos de negro de carbono más parecidos. El negro ISAF es una clase particular de negro de carbono que es bien reconocido en la industria del caucho y que, desde el punto de vista de las propiedades físicas, se encuentra descrito con más detalle en un artículo de Merton L. Studebaker sobre "La química del negro de carbono y el reforzamiento" publicado en "Rubber Chemistry and Technology", volumen 30 (1957), páginas 1400-1483. A continuación se indican nombres comerciales para varios negros ISAF y su origen:

25	<u>Nombre comercial</u>	<u>Origen</u>
	Philblack I	Phillips Chemical Company
	Statex 125	Columbian Carbon Company
	Vulcan 6	Cabot Carbon Company
	Arromex ISAF	J. M. Huber Corporation
30	Kosmos 70	United Carbon Company
	Continex ISAF	Continental Carbon Company

261741



La cantidad de negro ISAF empleada en la práctica de este invento es desde 25 a 75 partes en peso basada en 100 partes en peso del polibutadieno cis-1,4 o 100 partes en peso de la mezcla de dicho polímero con el "caucho de tratamiento" que se describirá más adelante. Las cantidades preferidas de negro de carbono son desde 40 a 75 partes en peso con 50 partes, aproximadamente en peso del negro ISAF, preferentemente, cuando el objeto es banda de rodadura de neumáticos. Cuando, como se discutirá con más detalle más adelante, el polibutadieno cis-1,4 se mezcla con un aceite de tratamiento de caucho a base de petróleo, las cantidades de negro de carbono pueden aumentarse con relación a las indicadas arriba en 1 parte en peso por cada 2 partes en peso de aceite, basadas también en 100 partes en peso de caucho.

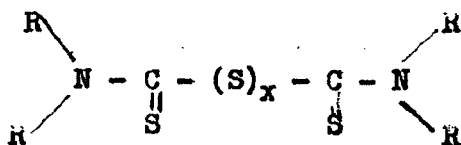
El negro de carbono puede molerse en el polímero o mezclarse con el polímero en un "banbury". Alternativamente, puede añadirse a la mezcla de polimerización antes de aislar el polímero de polibutadieno, de manera que se consiga el mismo efecto que se obtiene cuando se preparan lotes maestros de negro de carbono de cauchos sintéticos corrientes. O bien, puede añadirse parte de la totalidad del negro de carbono al "caucho de tratamiento", según se explicará con más detalle más adelante, antes de mezclar el caucho de tratamiento con el polibutadieno cis-1,4. Puede emplearse cualquiera de estas técnicas o una combinación de las mismas para lograr la mezcla deseada de negro y polímero.

Se ha descubierto, además, que las propiedades físicas curadas del polibutadieno cis-1,4 compuesto con negro ISAF, y la vida de servicio de los productos obtenidos a partir del mismo, mejoran empleando cantidades controladas de azufre dis-

261741



ponible para la vulcanización del polímero, cuyas cantidades controladas son menores que los niveles de azufre en otros cauchos. Los niveles de azufre corrientemente empleados son caucho natural para bandas de rodadura de neumáticos, por ejemplo, están comprendidos entre los límites de, aproximadamente, 2,0 a 3,5 partes en peso por 100 partes en peso de caucho, mientras que los niveles de azufre en bandas de rodadura de neumáticos obtenidos a partir de elastómeros butadieno/estireno están comprendidos entre los límites de, aproximadamente, 2,0 a 2,5. Las cantidades de azufre que hay que emplear con el polibutadieno cis-1,4 de acuerdo con este invento son desde 0,5 a 1,5 partes en peso, preferiblemente desde 0,8 a 1,25 partes en peso, y más específicamente, 1 parte en peso basada en 100 partes en peso del contenido total de hidrocarburo caucho. Al determinar el azufre disponible para vulcanización, el azufre puede suministrarse, bien sea en forma de azufre elemental o, bien en forma de un material que actuará como donador de azufre bajo las condiciones de vulcanización, o parcialmente en forma de azufre elemental y parcialmente en forma del material donador de azufre. Como ejemplos de materiales que actúan como donadores de azufre, bajo las condiciones de vulcanización, pueden mencionarse los compuestos de ditiocarbamilo, tales como disulfuros de tiouram, de los que pueden considerarse típicos el disulfuro de tetrametiltiouram, el disulfuro de tetraetiltiouram, el tetrasulfuro de dipentametileno tiouram y otros compuestos de la fórmula:



261741



5 donde cada R es un radical orgánico, preferiblemente un grupo alcohilo, de menos de 10 átomos de carbono y x es un número entero desde 2 a 4. Se sobrentenderá que los niveles de azufre descritos arriba incluyen, tanto el azufre elemental empleado como el azufre disponible, en forma de un material que donará azufre bajo condiciones de vulcanización.

10 Aunque los polímeros curados de polibutadieno con mucho cis-1,4 poseen propiedades físicas notables, las propiedades del polímero sin curar han presentado problemas al químico especialista en caucho, que tiene que adaptar el polímero al tratamiento en el equipo corriente de caucho. El polibutadieno con mucho cis-1,4 sin curar, dentro de los límites de peso molecular que normalmente se emplean, tiene por sí mismo la consistencia de una masilla seca o de un agente de limpieza para papel de paredes. Tiene elongación muy pequeña y resistencia pobre, de donde resulta que, cuando se coloca en una amasadora, se desmenuza. Además, el caucho compuesto está sujeto a una cierta cantidad de manejo durante las operaciones de construcción empleadas para fabricar artículos de caucho y, como el 15 caucho tiene una resistencia "en verde" relativamente pobre, no puede someterse satisfactoriamente al manejo necesario sin desgarre, desmenuzamiento o sin que sea deformado.

25 Un método para mejorar el manejo y tratamiento de los polímeros de polibutadieno cis-1,4 en la fabricación de artículos de caucho acabados consiste en emplear desde 10 a 70 partes y preferiblemente desde 20 a 50 partes en peso (basadas en 100 partes en peso de polímero) de un aceite de tratamiento de caucho a base de petróleo. Se ha descubierto que, además de mejorar las características de tratamiento de los polímeros de polibutadieno cis-1,4, el uso de dichos aceites de tratamiento 30

261741



de caucho a base de petróleo mejora de un modo sorprendente y completamente inesperado las propiedades físicas curadas del polímero, particularmente en lo que se refiere al desgaste de la banda de rodadura en los neumáticos.

5 Se sobrentenderá que la denominación "aceite de tratamiento de caucho a base de petróleo", tal como aquí se emplea y en las reivindicaciones que figuran al final, abarca solamente los aceites extendedores y de tratamiento de caucho obtenidos en la refinación de petróleo crudo. Esta denominación se
10 entiende que excluye aquellos aceites cuya base es vegetal o mineral que, aunque se emplean corrientemente con resultados favorables en la composición de caucho natural y en cauchos sintéticos asequibles en el comercio, se ha encontrado que afectan de modo desfavorable a las propiedades físicas de los polí-
15 meros de polibutadienos cis-1,4.

 Aunque los aceites de tratamiento de caucho a base de petróleo son un grupo de materiales bien definidos, las diferencias entre los aceites, según sea la fuente de petróleo y las técnicas de refinación, se han definido con respecto a sus pro-
20 piedades químicas y físicas clasificándolos en nafténicos, aromáticos, o muy aromáticos (véase "Rubber Age", New York, vol. 70, No. 6, pág. 735-747, marzo 1952). En "Analytical Chemistry", vol. 28, pág. 1928-1936, diciembre 1956, y en "Industrial and
25 Engineering Chemistry" vol. 48, No. 12, Dic. 1956, pág. 2232-2234, se encuentran soluciones más recientes a la clasificación de aceites de tratamiento basada en un mínimo de propiedades físicas.

 Aunque los efectos beneficiosos, tanto desde el punto de vista del tratamiento como desde el punto de vista de las
30 propiedades físicas mejoradas, se han observado con el uso

261741



de la totalidad de los aceites de tratamiento a base de petróleo, los aceites que se han encontrado de máxima eficacia y preferidos son los que tienen una constante viscosidad-densidad desde 0,85 a 0,95, y una viscosidad de 6 a 24 centistokes a 98,9^o C., encontrándose descrita la significación de la constante viscosidad-densidad como determinante de las otras propiedades del aceite de tratamiento, con todo detalle, en el artículo de "Industrial and Engineering Chemistry" mencionado arriba. Estos límites particulares de aceite de tratamiento abarcan aquéllos que, desde los puntos de vista de que no manchan, de su volatilidad, de las propiedades de baja temperatura, así como de tratamiento mejorado y propiedades físicas mejoradas en el polímero curado, se ha encontrado que son los más preferidos.

Ejemplos específicos de los aceites de tratamiento de caucho a base de petróleo son Circosol 2XH, Circosol 8X, Circosol NS, Processing Aid 594, Sundex 53, Sundex 85, Sundex 41, Sundex 596, Sundex 1585 y Process Aid 551, vendidos todos por The Sun Oil Company; Shell SPX-97, Dutrex 8, Dutrex 20, Dutrex 33, Dutrex 34 y Dutrex 35, vendidos por Shell Oil Company; Califlux TT vendido por Golden Bear Oil Company; Necton 60 vendido por Esso; Philrich 5, vendido por Phillips Petroleum; PM128, NY1559 y NY 1559A, vendido por Sinclair Oil y Magnolia 200, vendido por Socony.

En lo que se refiere a la cantidad de aceite usada, se ha encontrado que es necesario un mínimo de 10 partes en peso por 100 partes en peso de polímero, si se ha de conseguir el mejoramiento deseado en el tratamiento. Se considera necesario un máximo de 70 partes en peso, basadas en 100 partes en peso de polímero, ya que, cantidades mayores de aceite, no conti-

261741



núan mejorando las características de tratamiento del polímero y tienden a influir desfavorablemente en sus propiedades físicas curadas. Se sobrentenderá, como es natural, que la cantidad particular de aceite empleada dependerá de las propiedades físicas deseadas en el producto fabricado a partir del polímero que contiene el aceite y de las condiciones de servicio esperadas a que haya de estar sometido este producto. Por ejemplo, para bandas de rodadura de neumáticos, los más preferidos son los niveles de aceite desde 30 a 50 partes en peso.

10 El aceite de tratamiento de caucho a base de petróleo puede incorporarse en el polímero de varias maneras. Por ejemplo, el aceite puede amasarse en el polímero de polibutadieno cis-1,4 o puede añadirse al polímero en un mezclador "banbury". También es posible añadir el aceite a la mezcla de polimerización antes de aislar el polímero, de manera que se consiga el mismo efecto que se obtiene cuando se preparan polímeros de butadieno y estireno extendidos con aceite. Alternativamente, el aceite puede añadirse al "caucho de tratamiento" antes de mezclar el caucho de tratamiento con el polibutadieno cis-1,4. Puede emplearse cualquiera de estas técnicas o una combinación de las mismas para conseguir la mezcla deseada de aceite y polímero. Además de mejorar las características de tratamiento y las propiedades físicas del polímero. El uso de los aceites de tratamiento de caucho a base de petróleo da como resultado un polímero de coste menor, particularmente porque el uso de aceites permite usar mayores cargas de negro ISAF.

25 Otro medio para mejorar la "resistencia verde" y las propiedades de tratamiento del polímero consiste en usar lo que se denominan "cauchos de tratamiento" en mezcla con el polibutadieno con mucho cis-1,4. Los cauchos de tratamiento abarcan caucho



26174

natural, caucho recuperado, poliisopreno, polibutadieno producido por técnicas de polimerización en emulsión corrientes y los copolímeros elastómeros de butadieno o isopreno con uno o más monómeros copolimerizables con los mismos, tal como estireno, acrilonitrilo, acrilato de metilo, metacrilonitrilo, las 5 vinilpiridinas, etc., producidos por las técnicas de polimerización en emulsión corrientes. Se ha encontrado necesario un mínimo de 10 % de caucho de tratamiento en peso del contenido total de hidrocarburo caucho, para proporcionar cualquier mejoramiento apreciable en las características de tratamiento. Como 10 las propiedades físicas notables del polímero a base de cis-4 compuesto de acuerdo con las prácticas de este invento, se diluyen de modo creciente por la presencia de grandes cantidades del caucho de tratamiento, se sugiere que la cantidad máxima de caucho de tratamiento no sea mayor de 70 % en peso de hidrocarburo de caucho total. Se apreciará que este invento, en su aspecto 15 más amplio, no requiere el uso de los cauchos de tratamiento, a causa de que, por el uso de técnicas, tales como colada líquida para polímeros de peso molecular más bajo o inyección a presión para polímeros de peso molecular mayor, es posible 20 tratar satisfactoriamente el polibutadieno cis-1,4 por sí mismo, independientemente de si el polímero está en forma líquida, semilíquida o sólida. Los cauchos de tratamiento se usan del modo más ventajoso en unión con el polibutadieno cis-1,4, cuando el caucho compuesto se ha de destinar a ser tratado en equipo 25 de caucho corriente. A este respecto, una composición particularmente útil es una mezcla 50/50 de polibutadieno con mucho cis-1,4 y caucho de tratamiento. Cuando se emplea un caucho de tratamiento en unión del polibutadieno con mucho cis-1,4, las 30 cantidades de negro de carbono, azufre y aceite de tratamiento

261741



de caucho indicadas arriba se basan en el contenido total de hidrocarburo caucho y no en la cantidad de polímero polibutadieno solo.

Los experimentos siguientes describen varios métodos para la preparación de polímeros polibutadieno con mucho cis-1,4.

Experimento A

Una porción de 90 centímetros cúbicos de una solución al 16,7 % en volumen de butadieno en benceno, correspondiente a 10 gramos de butadieno, y una relación disolvente/monómero de 5/1 se polimerizó a polibutadieno. El catalizador empleado se preformó dejando en reposo a la temperatura ambiente durante 24 horas 5,3 gramos de cloruro cobaltoso (0,041 moles), 10,9 centímetros cúbicos de triisobutil-aluminio (0,044 moles) y 122 centímetros cúbicos de benceno seco exento de tiofeno. Este catalizador tenía una relación molar de aluminio a cobalto de 1,1/1,0 y se empleó en una cantidad de 0,9 partes en peso de catalizador por 100 partes en peso de butadieno. La mezcla de reacción se calentó durante 24 horas a 50^o C. Se obtuvo un rendimiento de 40 % de polibutadieno que tenía una viscosidad en solución diluída de 3,4. El análisis infrarrojo corriente indicó que el polímero tenía un 97 % de estructura 1,4 del cual 97 % era cis-1,4.

Experimento B

En una botella de tapón roscado, limpia, seca, de 0,11 kg., provista de junta de auto-cierre, que contenía 90 centímetros cúbicos de una solución al 16,7 % en volumen de butadieno en benceno (equivalente a 10 gramos de butadieno y una relación disolvente/monómero en volumen de 1/1), se añadió suficiente trimetil-aluminio como solución 0,33 milimolar en heptano para



261741

dar un total de 1,0 milimoles de trimetilaluminio, seguido por la adición de suficiente suspensión 0,39 milimolar de cloruro cobaltoso en benceno para dar un total de 0,2 milimoles de cloruro cobaltoso. Estos es equivalente a una relación molar de aluminio a cobalto de 5/1, y la cantidad total de catalizador es 1,0 partes en peso por 100 partes en peso de monómero. La mezcla de reacción se dejó polimerizar durante 17 horas a 50° C. El rendimiento de polibutadieno fué 69 %. El examen por técnicas infrarrojas corrientes acusó un 90 % de polibutadieno 1,4, del cual 90 % era de la estructura cis y 10 % de la estructura trans.

Experimento C

Una porción de 100 mililitros de butadieno en benceno correspondiente a 10 gramos de butadieno con una relación disolvente/monómero de 6/1 se polimerizó durante 18 horas a 50° C. empleando un catalizador que comprendía 0,323 milimoles de cloruro níqueloso y 0,323 milimoles de triisobutil-aluminio. Se obtuvo un rendimiento de 80 % de polibutadieno que tenía una microestructura de 97 % de 1,4, del cual 95,5 % era cis-1,4.

20

Experimento D

Se mezcló butadieno (16,7 mililitros) con benceno exento de tiofeno (83,3 mililitros) y se hizo pasar a través de una columna de gel de sílice enfriada por agua, a una botella de 0,11 kg. La botella se inundó con nitrógeno. Después se añadió triisobutil-aluminio en forma de una solución bencénica, y tetrayoduro de titanio en forma de una suspensión bencénica. La relación molar de aluminio a titanio fué 5,0 y la cantidad de catalizador añadida fué 2,2 partes en peso por 100 partes en peso de butadieno. La botella se colocó luego en un baño

261741



a 50° C. con agitación constante durante 18 horas. Pasado este tiempo, el contenido de la botella se vació sobre 400 mililitros de alcohol metílico. Se obtuvo un polímero que se secó en vacío durante 24 horas. El análisis infrarrojo de este polímero acusó
5 2 % de adición trans, 3 % de vinílica y 95 % de cis-1,4.

A modo de ilustración de la función extraordinaria y no predecible del negro ISAF en los polímeros de polibutadieno cis-1,4, se prepararon los siguientes ejemplos. En estos ejemplos y en todos los que siguen, las partes se refieren a peso,
10 el polibutadieno cis-1,4 (PBD) contiene aproximadamente 95 % de cis-1,4, el antioxidante es una mezcla de aril para-fenileno-diaminas, el MBTS es disulfuro de mercaptobenzotiazilo, y DPG es difenil guanidina.

Se prepararon tres compuestos de caucho separados conteniendo cada uno 90 partes de PBD, 10 partes de caucho natural,
15 9 partes de brea de pino, 1 parte de antioxidante, 2 partes de parafina, 3 partes de ácido esteárico, 3 partes de óxido de cinc, 0,7 partes de MBTS, 0,95 partes de DPG y 1 parte de azufre. Además, el Ejemplo 1 contenía 50 partes de negro ISAF; el Ejemplo
20 2 contenía 50 partes de negro de horno de alta abrasión (HAF) y el Ejemplo 3 contenía 50 partes de negro de horno super-abrasión (SAF). Las hojas de ensayo para estos ejemplos y para los otros ejemplos que se indican a continuación, se curaron durante
25 40 minutos a 135° C. para las pruebas de resistencia a la tracción (kilogramos por centímetro cuadrado), elongación (% a la rotura) y módulo (kilogramos por centímetro cuadrado necesarios para alargar la muestra de ensayo 300 %) y para 55 minutos a 135° C. para las pruebas de rebote (ASTM n° D1054-55) y las pruebas de abrasión (ensayo de abrasión de anillo Goodyear medido en pérdida en centímetros cúbicos en 20 minutos). Los resul-
30

261744



tados de las pruebas se dan en la tabla 1.

Tabla 1

	<u>Ejemplo 1</u> <u>ISAF</u>	<u>Ejemplo 2</u> <u>HAF</u>	<u>Ejemplo 3</u> <u>SAF</u>	
5	Resistencia a la tracción	197,5	217,9	217,9
	Elongación	520	560	565
	Modulo	87,86	94,89	72,40
	Rebote caliente	71,2	74,1	70,7
	Rebote frío	64,2	68,5	65,2
10	Abrasión de anillo	0,25	0,15	0,12

Los resultados de la tracción, los valores de rebote y los datos de abrasión de anillo indican que, de los tres negros empleados, el negro ISAF probablemente daría los resultados más pobres, si se emplease para una banda de rodadura de neumático. Sus valores de resistencia a la tracción fueron los mínimos; sus propiedades de rebote fueron considerablemente inferiores a las del negro HAF y sus propiedades de abrasión estuvieron considerablemente por debajo de las del negro HAF o de las del SAF. Sin embargo, estos datos de laboratorio no resultaron apoyados por las evaluaciones reales de la banda de rodadura de neumático. Se prepararon cuatro carcadas corrientes de neumático sin cámara. Una tercera parte del área circunferencial de la banda de rodadura de cada neumático se cubrió con cada uno de los cauchos compuestos según los Ejemplos 1 a 3. Cada neumático se curó posteriormente y se sometió a una serie de pruebas en carretera. Dos neumáticos se montaron en la parte delantera de coches separados. Se midió la profundidad de la banda de rodadura. Un coche se hizo funcionar por una pista de prueba de control de pavimento relativamente recto por un total de, aproximadamente, 40.233 kilómetros. El



261741

otro coche funcionó por una pista de pruebas muy abrasiva, con muchas curvas y revueltas, en un recorrido de aproximadamente 12.874 kilómetros. Después de los primeros 1.609 kilómetros, los neumáticos de ambos coches fueron cambiados atrás. Después de un desgaste adicional de 1.609 kilómetros, se cruzaron los neumáticos y se volvieron a montar en la parte delantera. Después de recorridos los terceros 1.609 kilómetros, los neumáticos se cambiaron a la parte trasera de cada coche. En cada fracción subsiguiente de 1.609 kilómetros, los neumáticos se hicieron alternar análogamente. Al final del ensayo, se midió la profundidad de la banda de rodadura que quedaba sobre cada sección individual del neumático y se computó la cantidad de banda de rodadura que había desaparecido por desgaste. A la cantidad de banda de rodadura perdida por la sección reforzada con ISAF se le dió arbitrariamente un valor de 100. Luego se computó la cantidad de banda de rodadura perdida en las otras secciones en relación con este nivel de 100. Los resultados de los datos de desgaste de la banda de rodadura se dan en la tabla 2 a continuación:

20

Tabla 2

Indice de desgaste de la superficie de rodadura

<u>Ejemplo</u>		<u>Desgaste lento</u>	<u>Desgaste rápido</u>	<u>Promedio</u>
1	ISAF	100	100	100
2	HAF	80	82	81
25	3 SAF	60	70	65

Estos resultados sorprendentes indican que, en contra de lo que podía esperarse por los datos de laboratorio, el negro ISAF produce una superficie de rodadura de neumático, cuyo índice de desgaste es de 25 a 66 % mayor que el índice

261741



de desgaste de los tipos de negro de horno más afinos. Estos resultados sorprendentes indican que, en contra de lo que podía esperarse por los datos de laboratorio, el negro ISAF produce una superficie de rodadura de neumático cuyo índice de desgaste es de 25 a 66 % mayor que el índice de desgaste de los tipos de negro de horno más afinos. Estos resultados son exactamente opuestos a lo que hubieran podido predecirse por los ensayos de laboratorio indicados en la tabla 1.

Para ilustrar el efecto desfavorable de niveles de azufre por encima del máximo de 1,5 partes en peso por 100 partes en peso del polímero, sobre las propiedades físicas curadas de los polímeros de polibutadieno con mucho cis-1,4, se produjo una serie de neumáticos de prueba empleando en la porción de superficie de rodadura un compuesto que duplicaba el Ejemplo 2, pero conteniendo 1,75 partes de azufre en peso, en lugar de una parte de azufre en peso. Esta serie de neumáticos, sometidos a las mismas pruebas de carretera que se han descrito anteriormente, dieron como resultado un índice de desgaste de la superficie de rodadura de 51 para el desgaste lento y 47 para el desgaste rápido, según se comparan directamente con los índices de 80 y 82, respectivamente, para los neumáticos que contenían los niveles inferiores de azufre recomendados. Además, se ha observado que las superficies de rodaduras de neumáticos que contienen niveles de azufre por encima de 1,5 partes, y particularmente entre los límites de 2 a 3 partes, son "quebradizas" en el sentido de que les falta suficiente elongación. Durante el funcionamiento, tales superficies de rodadura tienden a fragmentarse o agrietarse, e incluso a perder porciones del diseño de la superficie de rodadura que no son suficientemente flexibles para absorber la flexión y la deformación bajo un

261741



impacto brusco.

Para ilustrar el efecto del tipo y la cantidad de aceite empleado en la composición del polibutadieno con mucho cis-1,4 de acuerdo con una de las características de este invento, se prepararon las siguientes fórmulas y se curaron de la misma manera que se ha citado arriba.

Ingredientes	Ejemplo					
	4	5	6	7	8	9
10 Caucho natural	10	10	10	10	10	10
FBD	90	90	90	90	90	90
Negro ISAF	52.5	55	62.5	52.5	55	62.5
Parafina	2	2	2	2	2	2
Antioxidante	1	1	1	1	1	1
15 Acido esteárico	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Oxido de cinc	3	3	3	3	3	3
MBTS	0.45	0.45	0.55	0.70	0.70	0.90
DPG	0.75	0.75	0.80	0.90	0.90	0.95
Azufre	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
20 Circosol 2XH	5	10	25			
Brea de pino				5	10	25

Circosol 2XH = un aceite de tratamiento de caucho a base de petróleo vendido por The Sun Oil Company.

Los resultados de ensayos físicos realizados con cada uno de los compuestos se indican en la Tabla 3:

25

Tabla 3

Propiedad	4	5	6	7	8	9
Tracción	196,85	208,09	175,76	194,02	177,86	97,01
Elongación	550	640	630	545	660	730
Modulo	80,10	70,30	58,34	80,83	64,67	40,75
30 Rebote caliente	71,8	69,6	70,1	69	64,7	55,5
Rebote frío	65,2	63,6	63,1	63,6	54,5	49,6

261741



5 Se observará que, incluso al nivel de 5 partes, y particularmente a niveles mayores de contenido de aceite, las propiedades físicas del polibutadieno cis-1,4 que contiene el aceite de tratamiento de caucho a base de petróleo son superiores a las propiedades del polímero que contiene brea de pino.

10 Como prueba adicional de los efectos comparativos de aceites de tratamiento de caucho a base de petróleo y otros aceites sobre las propiedades físicas de polímeros de polibutadieno cis-1,4, se prepararon varios compuestos y se ensayaron utilizando varios aceites de tratamiento de caucho a base de petróleo y algunos aceites no basados en petróleo. Las fórmulas usadas y los resultados de los ensayos obtenidos con estos materiales se dan en la Tabla 4.

261741



Tabla 4

		Ejemplo						
		10	11	12	13	14	15	16
	PBD	75.00	75.00	75.00	75.00	75.00	75.00	75.00
	OE-SBR	34.38	34.38	34.38	34.38	34.38	34.38	34.38
5	Negro ISAF	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00
	MBTS	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
	DPG	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
	Oxido de cinc	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
	Azufre	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15
10	Sundex 85	10						
	Shell SPX97		10					
	Aceite de tratamiento de caucho Gulf nº 561			10				
	Necton 60				10			
15	Aceite de colofonia					10		
	Ablandador de ácido resínico						10	
	Brea de pino							10
	Tracción	191,92	194,74	182,79	186,29	172,23	175,76	175,76
20	Elongación	705	745	700	650	900	780	775
	Módulo	44,98	42,88	44,28	44,28	26,69	35,85	37,95
	Rebote frío	60,5	61	63,9	63,6	58,5	57,5	59,5
	Rebote caliente	70,6	70,7	73,2	72,9	67	68,6	66,2

25 OE-SBR = copolímero butadieno/estireno que contiene 37,5% en peso de Shell SPX97.

Se verá, por los resultados de los ensayos indicados, que los cuatro aceites de tratamiento de caucho a base de petróleo (Ejemplos 10 a 13) dieron propiedades de resistencia a la tracción más elevadas, valores de módulo mayores y mejores valores de rebote en caliente y



261741

5 en frío que los aceites de colofonia y los plastificantes de brea de pino (Ejemplos 14 a 16). Todos estos resultados indican un mejor estado de curado y propiedades mejores de resiliencia en los ejemplos que usan los aceites de tratamiento de caucho a base de petróleo.

10 Para apoyar los datos de laboratorio en lo que se refiere a la significación del tipo particular de aceite empleado con los polímeros de polibutadieno con mucho cis-1,4, se preparó un par de neumáticos de ensayo empleando en su porción de superficie de rodadura la fórmula de compuesto que se indica en el Ejemplo 1. Se preparó una segunda serie de neumáticos en los que la porción de superficie de rodadura contenía 9 partes de Circosol 2XH en lugar de brea de pino, y una tercera serie de neumáticos con superficies de rodadura que contenían 10 partes de Circosol 2XH, además de las 9 partes de brea de pino. Señalando los resultados de desgaste de la superficie de rodadura para los neumáticos que contenía 9 partes de brea de pino sobre la base de 100 como valores promedios para el desgaste lento y rápido, los neumáticos que contenían 9 partes de Circosol 2XH (en lugar de brea de pino) acusaron un índice de desgaste de 151, mientras que los neumáticos con 10 partes de Circosol 2XH, además de las 9 partes de brea de pino, acusaron un índice de desgaste de 114. Esto muestra que la utilización de un aceite de tratamiento a base de petróleo en lugar de un aceite con base vegetal en el compuesto de superficie de rodadura obtenido a partir de polímero de polibutadieno con mucho cis-1,4, dió como resultado un mejoramiento en el índice de desgaste de la superficie de rodadura de 51 %, mientras que la adición de 10 partes de aceite de tratamiento a base de petróleo a un compuesto que contiene el aceite con base vegetal da como resulta-

15

20

25

30



261741

do un mejoramiento de 14 por ciento.

Para ilustrar los resultados notables del desgaste de la superficie de rodadura de los polímeros de polibutadienos cis-1,4 compuestos de acuerdo con la práctica de este invento, cuando se comparan con los índices de desgaste de la superficie de rodadura de neumáticos obtenidos con copolímeros de butadieno y estireno extendidos con aceite que se emplean en neumáticos de turismos producidos corrientemente, se hicieron neumáticos de ensayo utilizando en su porción de superficie de rodadura los ejemplos de la lista de la Tabla 5, que se da a continuación. El Ejemplo 17 es una fórmula de un compuesto típico de superficie de rodadura, mientras que el Ejemplo 18 es una fórmula de superficie de rodadura de este invento.

Tabla 5

	<u>Ejemplo 17</u>	<u>Ejemplo 18</u>
15	OE-SBR	137.50
	PBD	90.00
	Caucho natural	10.00
	ISAF	68.00
20	Circosol 2XH	9.00
	Parafina	3.00
	Antioxidante	2.00
	Acido esteárico	2.00
	MBTS	.90
25	DPG	.65
	Oxido de cinc	3.00
	Azufre	1.50
		1.00

Con estos neumáticos se realizaron ensayos comparativos en carretera según se ha descrito antes. Dando a los neumáticos corrientes un índice de 100 para el desgaste de superficie

261741



de rodadura rápido y lento, los neumáticos obtenidos con los polímeros de polibutadieno cis-1,4 dieron un índice de desgaste rápido de 202 y un índice de desgaste lento de 174, lo cual indica que estos neumáticos proporcionan un mejoramiento de 74 % a 102 % en desgaste de superficie de rodadura con relación a los neumáticos corrientes.

Aunque los datos comparativos que aquí se han presentado tienen por objeto principalmente ensayos de neumáticos, se sobrentenderá que los polímeros de polibutadieno cis-1,4 compuestos de acuerdo con este invento pueden usarse con resultados igualmente beneficiosos en la fabricación de otros artículos de caucho, tales como mangueras, correas, empaquetaduras, pavimentos, etc.

Aunque ciertos aspectos y detalles representativos se han presentado con el fin de ilustrar el invento, se verá evidentemente por los expertos en esta técnica que pueden hacerse varios cambios y modificaciones en el mismo sin apartarse del espíritu y alcance del invento.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 2 de Noviembre de 1959, bajo el Núm. 850.071, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

261741



12. - Un procedimiento para la preparación de composiciones de caucho sintético, caracterizado porque se incorporan de 25 a 75 partes en peso de negro de horno super abrasión intermedio a 100 partes en peso de un polímero de butadieno-1,3 que
5 contiene por lo menos 60 % de sus unidades monómeras polimerizadas en la configuración cis-1,4, siendo llevada a cabo esta incorporación en un mezclador o por adición a la mezcla polimerizante, antes de aislar el polímero, o eventualmente por adición a un caucho de tratamiento antes de mezclar el último
10 con el polibutadieno siendo mezclada la mezcla así obtenida con compuestos que proporcionan de 0,5 a 1,5 partes en peso de azufre disponible para vulcanización.

22. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, según el cual el polímero de butadieno-1,3, contiene, por
15 lo menos, 90 % de sus unidades monómeras polimerizadas en la configuración cis-1,4.

32. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, según el cual el negro de horno está presente en la cantidad de 40 a 75 partes.

42. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, según el cual el negro de horno está presente en la cantidad de 50 partes, aproximadamente.

52. - Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, según el cual el azufre está presente
25 en la cantidad de 0,8 a 1,25 partes.

62. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, según el cual el azufre está presente en la cantidad de 1 parte, aproximadamente.

72. - Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las
30 reivindicaciones 1 a 6, según el cual dicha composición inclu-



261741

ye (D) de 10 a 70 partes en peso de un aceite de tratamiento de caucho a base de petróleo, una cantidad de negro de horno super-abrasión intermedio igual a la suma de 25 a 75 partes en peso más 1 parte en peso por cada 2 partes en peso de aceite.

5 8º. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, según el cual el aceite de tratamiento de caucho a base de petróleo está presente en una cantidad de 20 a 50 partes y una cantidad de negro de horno igual a la suma de 40 a 75 partes más 1 parte en peso por cada 2 partes en peso de aceite.

10 9º. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, según el cual el aceite de tratamiento de caucho a base de petróleo está presente en una cantidad de, aproximadamente, 25 partes en peso y una cantidad de negro de horno igual a la suma de, aproximadamente, 70 partes en peso.

15 10º. - Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, según el cual el aceite de tratamiento tiene una constante de viscosidad-densidad de 0,85 a 0,95 y una viscosidad de 6 a 24 centistokes a 98,9ºC.

20 11º. - Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque (A) 100 partes en peso están constituidas también, por lo menos, de 10 % en peso de, por lo menos, un caucho seleccionado entre caucho natural, caucho recuperado, poliisopreno o los polímeros y copolímeros elastómeros que resultan de la polimerización en emul-
25 sión de butadieno.

12º. - Un procedimiento para la preparación de composi-



261741

ciones de caucho sintético.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede,
y con los fines que se han especificado.

5 Esta Memoria consta de veintiseis hojas escritas a má-
quina por una sola cara.

Madrid, 18 FEB 1951

P. A.