

P.- 22.015

H 7928 O/9628

Cas 43 MDH/PC

273288



27 MAR. 1962

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de MICHELIN & CIE., sociedad francesa en comandita por acciones, establecida en 4 rue du Terrail, Clermont-Ferrand (P. de D.), Francia, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE INTERPOLIMEROS DE ISOOLEFINA Y POLIOLEFINA MODIFICADOS".

Se sabe que varias características de los copolímeros que comprenden una mayor parte de una isoolefina tal como el isobutileno y una parte menor de una o varias poliolefinas, en particular los copolímeros de isobutileno y de isopreno conocidos con el nombre de caucho butilo, son modificadas favorablemente por la adición de átomos de bromo en la estructura de estos polímeros; se han descrito ya a este respecto diferentes medios de introducción del bromo en tales elastómeros.

10

Uno de estos medios consiste en utilizar bromo elemen-

273288



27 M

tal, pero tal proceso no puede ser realizado más que en solución y a una temperatura inferior a 0°C, lo que requiere una instalación de refrigeración y limitaciones onerosas.

Otro medio consiste en utilizar diferentes vehículos orgánicos de bromo, pero todos los vehículos utilizados hasta ahora son relativamente costosos; exigen además una proporción importante de productos orgánicos con relación al bromo vehiculado.

Un vehículo de bromo utilizado según los procedimientos conocidos está constituido por la succinimida. Ahora bien, este compuesto presenta los inconvenientes señalados más arriba y, además, el derivado bromado es relativamente soluble, lo que complica la obtención de este derivado.

El presente invento se refiere a un nuevo procedimiento de modificación por el bromo de los interpolímeros de isoolefina y de poliolefina, en particular de caucho butilo, que remedia los inconvenientes mencionados más arriba.

Según el invento, se utilizan como agente de bromuración diaminas alifáticas bromadas, en particular la etileno diamina bromada y la hexametileno diamina bromada, preparadas como se describe en la solicitud de patente presentada simultáneamente por la solicitante.

Según una característica del invento, se emplea una cantidad de diamina alifática bromada correspondiente a una concentración de 2 a 5,5 % en peso de bromo con relación al interpolímero. Entre otras características, se prevé añadir a la mezcla como agente regulador una diamina alifática no bromada de etanolamina o de dietanolamina.

Los interpolímeros modificados por el bromo conforme al invento, tienen una plasticidad superior a la de los interpolí-

273288

27



ros modificados por el bromo según los procedimientos conoci-
dos que han sido recordados sucintamente más arriba y tienen
además, con relación a estos últimos, una compatibilidad por
lo menos igual para el caucho natural o para otros cauchos
5 sintéticos.

El procedimiento según el invento puede ser puesto en
práctica de dos maneras diferentes. Según un primer modo de
realización aplicable en la fase de la preparación del inter-
polímero que se quiere modificar, se prepara una diamina ali-
10 fática bromada en una suspensión acuosa que contiene este in-
terpolímero en forma de pequeños granos, por ejemplo en la sus-
pensión obtenida después de la copolimerización, antes de que
el interpolímero obtenido haya sufrido las operaciones de se-
cado y de puesta en forma que constituyen la fase de acabado.

15 En este modo de realización, se puede preparar la diami-
na alifática bromada necesaria para el tratamiento de la can-
tidad total de interpolímero en presencia solamente de una frac-
ción de este interpolímero, por ejemplo aproximadamente 1/4, y
se mezcla esta fracción muy rica en bromo con la fracción no
20 bromada del interpolímero.

Este modo de realización es extremadamente sencillo y no
requiere ninguna instalación particular; no hay fase suplemen-
taria en el proceso general de preparación de los interpolíme-
ros y no se plantea ningún problema térmico. Basta añadir a
25 la suspensión acuosa de caucho butilo una diamina alifática tal
como la etilenodiamina o la hexametenodiamina puesta en solu-
ción en agua que contenga iones Br^- con un pH de 3 a 5 en pre-
sencia de un oxidante tal como el agua de Javel.

Se prepara así in situ la diamina alifática bromada que
30 se deposita directamente a medida de su formación sobre el cau

cho butilo.



En el caso particular en que se hace actuar la diamina alifática bromada sobre solamente una fracción del caucho butilo a bromar, se procede al escurrido de la fracción de caucho butilo bromada y se incorpora luego al caucho butilo igualmente escurrido pero no bromado. Esta mezcla de las dos fracciones de caucho butilo puede ser realizada en un mezclador interno, por ejemplo del tipo Werner.

Operando de esta manera, se puede utilizar para la preparación de la diamina bromada, un recipiente de dimensiones relativamente reducidas con relación a la cantidad total de butilo bromado finalmente obtenida, lo que presenta una ventaja indiscutible, porque teniendo la reacción que se produce efectos oxidantes, los materiales de que está constituido el recipiente, capaces de resistir tales efectos, son generalmente costosos.

La mezcla de las dos fracciones de caucho butilo, una bromada y la otra no bromada, es mucho más cómoda y más rápida de realizar que cuando la diamina bromada ha sido preparada, como se expone más adelante, separadamente, y añadir luego el caucho butilo en seco o con una pequeña aportación de agua.

Además, la adsorción del bromo por el caucho butilo es más completa y más homogénea por el hecho de que se puede obtener una dispersión de mayor homogeneidad y de que el bromo penetra mejor en la masa, mientras se necesita un trabajo físico menor; se obtiene de esta manera un caucho butilo bromado final que tiene características físicas y químicas de una gran regularidad.

Según otra característica del invento, se añade a la mezcla del interpolímero y del agente de bromuración una diamina

273288

27



alifática no bromada tal como la etileno diamina, la hexameti
leno diamina, o bien la etanolamina o la dietanolamina. Tal
adición permite llevar a cabo la neutralización del medio y
conduce a un caucho de mayor plasticidad. Puede ser efectua-
5 da en el momento de la reacción del derivado bromado sobre el
interpolímero; en una variante, puede ser efectuada ulterior-
mente, por ejemplo en un plazo de 24 horas.

Este tratamiento suplementario permite, según el momen-
to en que es efectuado, regular dos características esenciales
10 del caucho butilo bromado, a saber, su plasticidad, por una par-
te, y su afinidad para el caucho natural u otros cauchos sinté-
ticos, por otra parte.

La plasticidad del caucho butilo bromado es tanto mayor
cuanto más rápidamente tiene lugar la adición, pero su afini-
15 dad para el caucho natural es tanto mejor cuanto más tardiamen-
te tiene lugar la adición; se observa sin embargo que no es
útil diferirla más de 24 horas.

Se observará finalmente que el caucho butilo bromado así
preparado puede sufrir las mismas operaciones de secado que las
20 efectuadas habitualmente sobre el caucho butilo no bromado, sin
que resulten de ello efectos perjudiciales para sus cualidades
de plasticidad y de poder de adherencia.

En el segundo modo de realización del procedimiento según
el invento, se preparan separadamente el interpolímero y el agen-
25 te de bromuración y se procede ulteriormente a su mezcla, la
cual puede tener lugar, o bien en estado seco, a una temperatu-
ra que debe ser entonces inferior a 50°C, lo que no es sin em-
bargo posible más que en el caso de hojas delgadas, o bien uti-
lizando una cantidad de agua comprendida entre 0,5 y 3 partes
30 en peso por parte de agente de bromuración. Esta adición de agua

273288

27



permite trabajar en mezclador interno a pesar de la temperatura de 80 a 90°C que reina ordinariamente en esta clase de aparato, mientras que una mezcla preparada en estado seco a una temperatura de este orden no sería utilizable.

5 El caucho butilo bromado obtenido es utilizable inmediatamente después de su preparación, pero es preferible, sin embargo, almacenarlo durante aproximadamente 24 horas para permitir que la reacción se termine y para mejorar el poder de adherencia al caucho natural.

10 Lo mismo que cuando la diamina alifática bromada es preparada in situ en la suspensión acuosa de caucho butilo como se ha dicho anteriormente, e igualmente con objeto de asegurar al caucho butilo bromado una plasticidad elevada y una afinidad satisfactoria para el caucho natural u otros cauchos sintéticos,
15 es posible añadir a la mezcla de caucho butilo y de diamina alifática bromada preparada separadamente, una dosis de diamina alifática no bromada de etanolamina o de dietanolamina.

Se han dado a continuación a título de ilustración, ejemplos en modo alguno limitativos de preparación de caucho butilo bromado conforme al invento.
20

Ejemplo 1.-

Este ejemplo se refiere a la modificación del caucho butilo en forma de granulado (crumbs) en suspensión acuosa. En 20 litros de agua que contienen en suspensión cinco kg de caucho butilo del tipo 301 (producido por la Polymer Corporation Limited, Canada), se añaden 46 cm³. de etileno diamina hidratada del comercio (850 g./litros), 308 g de bromuro de potasio y ácido clorhídrico en cantidad suficiente para graduar el pH a 4,5.
25 Se añade entonces agua de Javel (4,2 N) y, para mantener el pH a 4,5, de nuevo ácido clorhídrico. La operación se termina cuan
30

27328827 MAR



do se ha añadido 1,14 l. de agua de Javel; se procede entonces a las operaciones habituales de escurrido, de secado y de puesta en forma.

Ejemplo 2.-

5 Este ejemplo se refiere a la incorporación en seco de diamina bromada al caucho butilo. El caucho butilo, de igual calidad que en el ejemplo 1, se pasa por un mezclador de cilindros tomando precauciones para que su temperatura no exceda de 50°C; con este objeto, se hace describir a la hoja que sale de este
10 mezclador un circuito de refrigeración al cabo del cual se vuelve a enviar al mezclador. Para tratar 5 kg de caucho butilo, se incorporan progresivamente, en 10 minutos aproximadamente, 200 g de etileno diamina bromada, después de lo cual se interrumpe el ciclo y el producto obtenido se almacena durante 24 horas
15 aproximadamente antes de su empleo.

Ejemplo 3.-

En un mezclador interno de tipo Werner, se introducen progresivamente, en 30 minutos aproximadamente, 50 kg. de caucho butilo y 2 kg de etileno diamina bromada humedecida por aproximadamente 3 litros de agua, con el fin de mantener la temperatura de la mezcla entre 60 y 70°C.; el caucho butilo así bromado es recogido ulteriormente en una calandra y puesto en hoja.

Ejemplo 4.-

Se procede como en el ejemplo 3, añadiendo a la mezcla de
25 caucho butilo y de etileno diamina bromada, aproximadamente 5 minutos después que esta mezcla ha sido realizada, 100 cm³. de etileno diamina hidratada (a 85%).

Ejemplo 5.-

Se procede como en el ejemplo 2, sustituyendo los 200 g.
30 de etileno diamina bromada por 230 g. de hexametileno diamina



27

273288

bromada.

Ejemplo 6.-

5 Se procede como en el ejemplo 3, sustituyendo los dos kg. de etileno diamina bromada por 2,3 kg. de hexametileno diamina bromada.

Ejemplo 7.-

Se procede como en el ejemplo 6, añadiendo 5 minutos después de la mezcla de la hexametileno diamina bromada y del caucho butilo 100 g. de hexametileno diamina no bromada.

10 Ejemplo 8.-

Por analogía con el Ejemplo 4 que prevee, después de la adición de derivados tetrabromados de caucho butilo, la adición de etilenodiamina hidratada, se procede como sigue: 40 a 60 gramos de etilenodiamina tetrabromada se ponen en contacto con 15 250 c.c. de una solución acuosa que contiene 40 grs. de etileno-diamina, y se fija en pH en 4. La reacción se prolonga por agitación a la temperatura ambiente durante 5 minutos, por lo menos, y, de preferencia, menos de 30 minutos. Al cabo de este tiempo, se separa por filtración un compuesto bromado que se presenta en forma de cristales amarillentos e inodoros, mientras que 20 la etileno-diamina tetrabromada poseía un notable olor debido a la presencia de cloro. El compuesto bromado así obtenido, tiene un contenido en bromo igual al 60% y un poder oxidante notable. Este compuesto bromado se añade al caucho butilo en las 25 condiciones del Ejemplo 3.

Se han efectuado con las muestras obtenidas según los ejemplos anteriores y con muestras de caucho butilo, bromado del comercio medidas que se refieren, por una parte, sobre la plasticidad (método de Williams) y sobre la fluidez comparada medida 30 por un método de extrusión con grado de cizallamiento elevado y,



1952 27 M

por otra parte, sobre la afinidad para el caucho natural. Las tablas I y II recapitulan respectivamente los resultados de las medidas de plasticidad y de fluidez.

TABLA I

5

| | c/c butilo bromado del comercio | Caucho butilo bromado según los ejemplos 1 a 7 | | | | | | |
|-------------------------------------|---------------------------------|--|------|------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Producto fresco | 3,90 | 2,18 | 2,52 | 2,35 | 2,17 | 2,54 | 2,49 | 2,17 |
| Producto almacenado durante 6 meses | 4,49 | 2,26 | 2,60 | 2,42 | 2,25 | 2,61 | 2,57 | 2,30 |

10

15

Se observa que todos los cauchos butilo de los ejemplos 1 a 7 tienen plasticidades mayores que la del caucho butilo bromado del comercio; se observa igualmente la superioridad de los ejemplos 4 y 7 en los cuales se ha incorporado una diamina no bromada. Se comprueba también que después de un almacenaje de seis meses, la pérdida de plasticidad del caucho butilo bromado del comercio es de aproximadamente 15%, mientras que la del caucho butilo bromado obtenido según el invento no es más que de aproximadamente 3%.

20



27

TABLA II

| | Etileno diamina 0,2 % | Etanol amina 0,4% | Dietanol amina 0,4 % | Caucho butilo del comercio |
|---|-----------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| 5 Incorporación ANTES de la de la diamina bromada | 60 | 48 | 36 | |
| Incorporación DESPUES de la de la diamina bromada | 16 | 17 | 18 | 2 |

10 Estas medidas de fluidez han permitido comprobar, por una parte, que la de las mezclas según el invento no varía práctica-
mente ya al cabo de dos o tres semanas después de su elaboración y, por otra parte, que la fluidez es netamente mayor cuando la
15 incorporación de la diamina no bromada ha precedido a la de la diamina bromada, y que es en todos los casos muy superior a la del caucho butilo del comercio.

La afinidad para el caucho natural de los cauchos butilo probados ha sido determinada para los productos obtenidos según los siete ejemplos y para el producto del comercio, midiendo la
20 fuerza necesaria para destruir un pegado entre una placa de una mezcla a base de caucho butilo bromado, vulcanizado, en contacto con una placa de una mezcla a base de caucho natural. Los valores así medidos, expresados en kg. de tracción para un cm
de anchura de probeta, están dados en la tabla III; son, en ca-
25 da caso, el promedio de tres medidas.

273288

27 MAR



TABLA III

| | c/c butilo bromado del comercio | Caucho butilo bromado según los ejemplos 1 a 7 | | | | | | |
|-------------------------------------|---------------------------------|--|------|------|------|------|-----|-----|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Producto fresco | 9,8 | 10,5 | 10,3 | 11,0 | 10,4 | 11,6 | 6,6 | 8,2 |
| Producto almacenado durante 6 meses | 8,8 | 10,0 | 9,8 | 10,4 | 9,9 | 11,0 | 6,1 | 7,7 |

10 Se observa que la afinidad del caucho butilo bromado según el invento para el caucho natural es por término medio tan buena como la del caucho butilo bromado del comercio en el caso de productos frescos, pero que le es superior para productos almacenados durante seis meses.

15 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Francia, el 29 de Diciembre de 1960, bajo el Núm. PV. 848.264, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

N O T A

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

25

1º.- Procedimiento para la obtención de interpolímeros de iso-olefina y de poliolefina modificados, consistente en someter dicho interpolímero a la acción de la diamina alifática bromada.

30

2º.- Procedimiento según la reivindicación 1º, en el cual la diamina alifática bromada se mezcla en una cantidad tal que

273288

27 MAR



la concentración en peso del bromo con relación al interpolí-
mero, sea de 2 a 5,5%.

5 3º.- Procedimiento según los puntos 1º ó 2º, en el cual
además de la diamina alifática bromada, se añade a la mezcla
una diamina alifática no bromada como agente regulador.

4º.- Procedimiento según los puntos 1º ó 2º, en el cual
además de la diamina alifática bromada; se añade a la mezcla
etanol-amina como agente reductor.

10 5º.- Procedimiento según los puntos 1º ó 2º, en el cual
además de la diamina alifática bromada, se añade a la mezcla
dietanol-amina como agente reductor.

6º.- Procedimiento según los puntos 1º, 2º ó 3º, en el
cual la mezcla se seca a una temperatura inferior a 50º C.

15 7º.- Procedimiento según los puntos 1º, 2º, ó 3º, en el
cual se efectúa la mezcla por adición de una cantidad de agua
comprendida entre 0,5 y 3 partes en peso por cada parte de dia-
mina bromada.

20 8º.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindi-
caciones precedentes, en el cual la diamina alifática bromada
es la etileno-diamina bromada.

9º.- Procedimiento según los puntos 1º, 2º, 3º, 4º, ó 5º,
en el cual la diamina alifática bromada es la hexametileno-dia-
mina bromada.

25 10º.- Procedimiento según los puntos 1º, 2º, 3º, 6º ó 7º,
en el cual la diamina alifática bromada se prepara en la suspen-
sión acuosa de pequeños gránulos del interpolímero a modificar.

30 11º.- Procedimiento según el punto 4º, en el cual se ob-
tiene previamente la diamina alifática bromada a partir de dia-
mina alifática disuelta en una solución acuosa en presencia de
iones Br^- y de agua de Javel, manteniéndose el pH de la solución

273288

27 MAR



5 durante la operación a un valor superior a 3 e inferior a 5, y dispersándose el producto tetrabromado separado por filtración, en una solución acuosa que contiene la misma diamina alifática, para conducir, después de separación y filtración, a dicha dia

10 129.- Procedimiento según el punto 89, en el cual una amina alifática se disuelve en la suspensión acuosa, en presencia de iones Br^- y de agua de Javel, manteniéndose el pH de la solución durante la operación a un valor superior a 3 e inferior a 5.

15 130.- Procedimiento según el punto 90, en el cual solamente una fracción del interpolímero a tratar, por ejemplo 1/4, se pone en suspensión en la solución acuosa, efectuándose seguidamente la mezcla de la fracción de interpolímero así impregnada, con el complemento no bromado de interpolímero.

140.- Procedimiento según el punto 32, en el cual la diamina alifática no bromada es la etileno-diamina.

150.- Procedimiento según el punto 32, en el cual la diamina alifática no bromada es la hexametilendiamina.

20 160.- Procedimiento para la obtención de interpolímeros de isoolefina y poliolefina modificados.

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

25 Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

27 MAR 1962

P.A.
Alberto de Elizaburu
Por Poder