

13 SEP. 1963

P.- 24.796

A 71.183
Case 9633 JRH (AMS)



288695

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

formulada el 4 de Junio de 1963, con el número 288.695

en

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Bartlesville, Oklahoma, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA MEZCLA DE CAUCHOS"

Este invento se refiere a mezclas de cis-polibutadieno con caucho natural y con cis-poliisopreno.

En la bibliografía se encuentran descritos varios métodos para la polimerización de 1,3-butadieno, entre los que se incluyen la polimerización en emulsión, la polimerización catalizada por metal alcalino, y la polimerización catalizada por "alfin". La polimerización en emulsión de 1,3-butadieno da un polímero que tiene entre 60, aproximadamente, y 80, aproximadamente, por ciento de adición trans 1,4, entre 5, aproximadamente y 20, aproxi-



13

madamente, por ciento de adición cis 1,4, y entre 15, aproximadamente, y 20, aproximadamente, por ciento, de adición 1,2. El polibutadieno catalizado por sodio tiene entre 60, aproximadamente, y 75, aproximadamente, por ciento, de adición 1,2, siendo el resto adición cis y trans 1,4. Cuando se emplean como catalizador potasio y otros metales alcalinos, pueden variar en cierto grado estas últimas relaciones, pero no se ha obtenido ningún polibutadieno preparado en presencia de catalizador alcalino que contenga más de 35 %, aproximadamente, de configuración cis 1,4. El polibutadieno catalizado por "alfin" tiene entre 65 %, aproximadamente, y 75 %, aproximadamente, de adición trans 1,4, entre 5 %, aproximadamente, 10 %, aproximadamente, de adición cis 1,4, y entre 20 % aproximadamente, y 25 %, aproximadamente, de adición 1,2. Para un estudio más completo de la configuración del polibutadieno, puede consultarse un artículo de J.L. Binder publicado en Industrial and Engineering Chemistry, nº 46, 1927 (Agosto 1954).

El caucho natural ha venido siendo desde hace mucho tiempo un artículo comercial, conociéndose perfectamente estos cauchos naturales. El látex de caucho más empleado es el que se recoge del árbol Hevea brasiliensis. Se admite actualmente de un modo general que el caucho natural es sustancialmente un polímero cis de isopreno (2-metil-1,3-butadieno). También se conoce en esta técnica que el caucho natural experimenta muchas variaciones de precio pero que, en general, ha sido más caro que los cauchos sintéticos, especialmente a partir de la Segunda Guerra Mundial cuando la producción de varios cauchos sintéticos ha aumentado mucho.

288695



4
5
10

Se han producido mezclas de varios cauchos sintéticos y cauchos naturales entre sí y con cargas para distintas aplicaciones. Sin embargo, cuando se mezclan caucho sintético y caucho natural, las propiedades de la mezcla tienden, en general, a dar las del más pobre de los dos componentes. Esto ocurre especialmente en lo que se refiere a la acumulación de calor y vida de flexión y, como consecuencia, el empleo de mezclas de caucho sintético con caucho natural en artículos en que se suele emplear normalmente el caucho natural sólo, no ha dado resultado satisfactorio.

15
20
25
30

Aunque el caucho natural se ha utilizado durante muchos años en multitud de aplicaciones, uno de los usos más amplios actualmente lo encuentra en la fabricación de neumáticos para camiones. Aunque ciertos cauchos sintéticos por ejemplo, SBR (caucho copolímero estireno/butadieno), presentan propiedades superiores de desgaste de la superficie de rodadura, el caucho natural es mejor en cuanto a las propiedades de histéresis. La histéresis más deficiente del caucho sintético, o de mezclas de los cauchos sintéticos hasta ahora conocidos con caucho natural, da como resultado un fallo prematuro como consecuencia de reventones térmicos, particularmente en neumáticos de tareas fuertes. Este problema es tan agudo que prácticamente la totalidad de los neumáticos de camión grandes se fabrican empleando caucho natural. El abastecimiento de caucho natural ha sido escaso en los últimos años, al aumentar año tras año la producción de neumáticos para camiones y automóviles, puede preverse fácilmente que este abastecimiento de caucho natural se hará incluso menor.

288695



Se sabe en esta técnica que el butadieno puede polimerizarse dando polímeros constituidos principalmente por configuración cis-1,4. Sin embargo, aunque los polibutadienos conteniendo cantidades sustanciales de configuración cis-1,4 dan resultado excelente en muchas aplicaciones, los polibutadienos con valor Mooney más alto (ML-4 a 100°C. de 50 y más) han presentado características de elaboración peores que el caucho natural o el SBR, p.ej. son más difíciles de moler. Estos cis- polibutadienos tienen excelentes propiedades de histéresis, pero sería conveniente que la resistencia a la tracción de estos polímeros pudiera aumentarse de modo importante.

Se ha encontrado ahora que las mezclas de estos cis-polibutadienos con caucho natural y con cis-poliisopreno tienen buenas propiedades de histéresis, baja acumulación térmica, vida de flexión satisfactoria, y buena resistencia a la tracción.

Así, pues, un objeto de este invento es proporcionar mezclas de cis-polibutadieno con caucho natural y con cis-poliisopreno que pueden utilizarse en aquellas aplicaciones en las que hasta ahora se usaba sólo caucho natural.

Otros objetos, ventajas y características de este invento se deducirán fácilmente por los expertos en esta técnica estudiando la presente descripción.

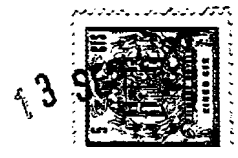
El objeto señalado arriba y otros objetos de este invento se consiguen preparando una mezcla de caucho que contenga de 10 a 90 partes por cien partes en peso de caucho de un polibutadieno sintético que contenga por lo menos 75 % de butadieno unido por enlace cis 1,4, siendo



el resto principalmente caucho natural o un cis-poliisopreno sintético conteniendo por lo menos 75 % de isopreno unido por enlace cis-1,4. Como es natural, puede haber presentes en las mezclas aditivos tales como negro de humo, antioxidantes, ablandadores y otros aditivos y preservadores conocidos en esta técnica.

Los cis-polibutadienos que se utilizan en las composiciones de caucho de este invento pueden producirse por cualquiera de los procedimientos de polimerización conocidos que dan predominantemente polímeros cis-1,4-butadieno. El cis-polibutadieno que puede emplearse en las composiciones de caucho de este invento tendrá una viscosidad comprendida entre 10 y 130, según se mide en el viscosímetro Mooney a 100°C. (ML-4). Son límites más convenientes de viscosidad Mooney los comprendidos entre 20 y 60, inclusive. El polibutadieno, tal como aquí se considera, es un polibutadieno en el que por lo menos 75% y hasta 100 %, preferiblemente entre 85 y 98 %, del polímero está formado por adición cis-1,4 del butadieno, estando formado el resto del polímero por adición trans-1,4 y adición 1,2 del butadieno. La cantidad del cis-polibutadieno que se emplea en las mezclas de este invento, el contenido de cis-1,4 del polímero, y la viscosidad Mooney del cis-polibutadieno dependerán del uso final deseado para la mezcla y de las propiedades físicas a que se aspire para la aplicación última. En general, la mezcla contendrá por lo menos 10 % en peso de caucho natural o cis-poliisopreno y preferiblemente por lo menos 25 % en peso. Son límites particularmente preferidos los comprendidos entre 50 y 60 % en peso de caucho natural o cis-poliisopreno y 50 a 40%

288695



en peso del cis-polibutadieno. La viscosidad Mooney de un material cauchoide es una medida de su esfuerzo cortante.

5 Como se ha indicado, el cis-polibutadieno útil en este invento puede prepararse por cualquier método conocido en esta técnica, residiendo este invento en la composición mezclada. Una manera de preparar dichos polímeros se encuentra totalmente descrita y reivindicada en la solicitud U.S. de David R. Smith y Robert P. Zelinski, depositada el 16 de Abril de 1956, y que tiene el número de
10 serie 578.166. De acuerdo con dicha solicitud, se polimeriza 1,3-butadieno en presencia de una composición catalítica que comprende (a) un trialcoholaluminio, y (b) tetrayoduro de titanio. El polibutadieno producido por dicho método es un polibutadieno en el que el polímero cauchoide está formado por adición cis-1,4, adición trans-1,4, y adición 1,2, estando formado por lo menos 85 % del polímero por adición cis-1,4.

15 El trialcoholaluminio que interviene en el catalizador de Smith y col. puede representarse por la fórmula R_3Al en la que R es un radical alcoholilo que contiene e incluye hasta 6 átomos de carbono. Los grupos alcoholilo pueden ser de cadena normal o ramificada, por ejemplo, etilo, propilo, isopropilo, butilo normal, isobutilo, pen-
20 tilo, isohexilo y hexilo normal, etc. Los alcoholilos pueden ser iguales o diferentes, p.ej. diisobutilmonoetilaluminio; sin embargo, el catalizador preferido comprende tetrayoduro de titanio y trietilaluminio o triisobutilaluminio, ya que estos dos alcoholilaluminios últimos tienen gran actividad en el procedimiento. La cantidad de trialcoholaluminio contenido en la composición catalítica suele estar
30

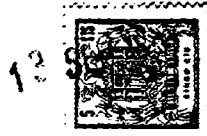
288695



comprendida entre los límites de 1,25 y 50 moles por mol de tetrayoduro de titanio, siendo los límites preferidos los de 1,5 a 35 moles por mol. Cuando se utiliza triisobutilaluminio, los límites preferidos están comprendidos entre 1,7 y 35 moles por mol, mientras que, cuando se emplea trietilaluminio, los límites preferidos están entre 1,5 y 10 moles por mol. La cantidad total de catalizador puede variar dentro de amplios límites. La concentración de catalizador total, tetrayoduro de titanio más trialcoholaluminio, suele estar comprendida entre los límites de 0,05% en peso, aproximadamente, y 10 % en peso o más, preferiblemente entre los límites de 0,05 y 5 % en peso, basado en la cantidad total de 1,3-butadieno cargado en la zona de reacción. En general, a la relación molar más baja de trialcoholaluminio a tetrayoduro de titanio, conviene trabajar por encima del nivel mínimo de concentración catalítica.

La polimerización del butadieno puede realizarse a cualquier temperatura comprendida entre los límites de -40° y 150°C., pero se prefiere trabajar entre los límites de -10°C. y 50°C. También se prefiere realizar la polimerización en presencia de un hidrocarburo inerte, por ejemplo hidrocarburos aromáticos, parafinas de cadena normal y ramificada y cicloparafinas, aunque las cicloparafinas son menos convenientes que los otros hidrocarburos. La reacción puede realizarse en ausencia de todo diluyente de los mencionados. La reacción de polimerización puede hacerse bajo presión autógena o a cualquier presión adecuada suficiente para mantener la mezcla de reacción en fase líquida prácticamente. Así, pues la presión depende-

288695



rá del diluyente particular que se esté empleando y de la temperatura a que se realice la polimerización. Sin embargo, si se desea, pueden emplearse presiones mayores, obteniéndose estas presiones mayores por algún método adecuado tal como aplicando presión en el reactor con un gas que sea inerte respecto a la reacción de polimerización.

Como se ha indicado, el caucho natural es bien conocido en esta técnica, y, por tanto, no se precisan aquí más explicaciones sobre el mismo.

El viscosímetro Mooney es un instrumento de control normal para determinar la viscosidad de cizallamiento de caucho y materiales cauchoides. El caucho se somete a cizallamiento entre superficies moleteadas de un rotor de forma de disco y la mitad superior e inferior de una cámara estátor. La muestra consiste en dos piezas, cada una de las cuales es un cuadrado de 2,54 cm. de lado y de un espesor comprendido entre 0,63 cm. y 0,95 cm. Una pieza se coloca encima del rotor y la otra debajo. Se aplica una presión de 30 a 60 kg. por centímetro cuadrado, que se ejerce sobre el caucho por medio de émbolos. El rotor se conecta por medio de un árbol vertical, engranaje de tornillo sin fin, y árbol flotante horizontal, con un motor de C.A. sincrónico. La resistencia del caucho frente a la acción de cizallamiento desarrolla un empuje en el árbol que presiona y desvía un muelle de acero de forma de U. La desviación viene indicada sobre una graduación en una esfera que lee cero cuando la máquina funciona vacía. La velocidad del rotor es 2 r.p.m. No se necesita estufa. Las platinas (que rodean la cámara del estator) están dispuestas para calefacción por vapor y eléctrica. Lo más conve-

2 8 8 6 9 5



niente para mantener la temperatura operatoria usual de 100
°C es el vapor de agua. Con cada instrumento se suministran
dos rotores. El de diámetro mayor (diámetro de 3,81 cm.)
se emplea corrientemente para todas las determinaciones
5 de viscosidad, excepto las que implican muestras extrema-
damente rígidas en cuyo caso se emplea el rotor de diáme-
tro menor (diámetro de 3,01 cm.). Al realizar el ensayo
de viscosidad la muestra se deja que se caliente durante
un minuto después de lo cual se cierran las platinas. Lue-
10 go se pone en funcionamiento el motor y se toman lecturas
a intervalos predeterminados, tomándose la lectura final
ordinariamente a los 4 minutos. (Se consigue generalmente
una lectura constante antes de que han transcurrido los
4 minutos). Al designar los valores de viscosidad, por
15 ejemplo ML-4, la letra M indica que se ha empleado un vis-
cosímetro Mooney, la letra L significa que se ha empleado
el rotor grande y el número 4 indica que la lectura se ha
tomado al cabo de 4 minutos.

Los cis-poliisoprenos empleados en la composi-
20 ción de caucho de este invento pueden producirse por
cualquiera de los procedimientos de polimerización cono-
cidos que dan un polímero de isopreno predominantemente
cis-1,4. El cis-poliisopreno es de tal naturaleza que por
lo menos 75 por ciento, y hasta 100 por cien, preferible-
25 mente 85 a 95 por ciento, del polímero se forma por adi-
ción cis-1,4 del isopreno, estando formado el resto del
polímero por adición trans-1,4, 3,4- y 1,2 del isopreno.
La cantidad del poliisopreno formado por adición 1,2 es
generalmente despreciable, siendo en la mayoría de los
30 casos difícil o imposible detectarla por examen infrarro-

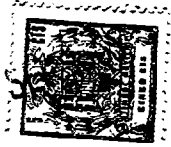
2 3395



jo.

De acuerdo con un método para la preparación de cis-poliisopreno, se polimeriza el isopreno en presencia de un catalizador que comprende (a) un trialcoholaluminio y (b) tetracloruro de titanio. El trialcoholaluminio puede representarse por la fórmula R_3Al , donde R es un radical alcoholo según se ha descrito anteriormente. La polimerización se realiza preferiblemente en presencia de un diluyente hidrocarbonado análogo al mencionado arriba. La cantidad de tetracloruro de titanio empleado en la composición catalítica está comprendida usualmente entre los límites de 0,05 y 20 moles por mol de trialcoholaluminio. Sin embargo, son límites preferidos los de 0,1 a 3,0 moles del tetracloruro de titanio por mol de trialcoholaluminio. El procedimiento para la preparación del cis-poliisopreno puede llevarse a cabo a cualquier temperatura comprendida entre los límites de $-100^{\circ}C$ y $100^{\circ}C$, pero se prefiere operar entre $-50^{\circ}C$ y $50^{\circ}C$. La reacción de polimerización puede realizarse bajo presiones autógenas. Usualmente conviene operar a presiones suficientes para mantener el material monómero sustancialmente en fase líquida. La cantidad de la composición catalítica empleada en la polimerización puede variar dentro de límites amplios. La concentración de la composición catalítica total suele estar comprendida entre los límites de 0,01 por ciento en peso, aproximadamente, y 15,0 por ciento en peso, o más, basada en la cantidad de isopreno cargado en la zona de polimerización. Un poliisopreno preparado por este método está formado por adición cis-1,4; adición trans-1,4; adición 3,4 y adición 1,2, estando formado por lo menos 90

2 280 95



por ciento del polímero generalmente por adición cis-1,4.

Se sobreentenderá que no se pretende limitar el invento a cis-polibutadienos o cis-poliisoprenos que hayan sido preparados por cualquier método particular. Por

5 tanto, el invento presente es aplicable a cualquiera de los cis-polibutadienos y cis-poliisoprenos que tengan las configuraciones arriba descritas. Otro método que puede emplearse para producir cis-polibutadienos adecuados

10 para uso en la preparación de las mezclas de este invento se encuentra descrito en la solicitud de patente americana nº 722.842, depositada el 21 de marzo de 1958, por F.

E. Naylor. Según se describe detalladamente en esta solicitud, un catalizador que contiene un mercurioalcohilo o un cincalcohilo y tetrayoduro de titanio es eficaz para la

15 polimerización de 1,3-butadieno para dar un cis-polibutadieno. Además, otros sistemas catalíticos, p. ej: los que contienen litio elemental o litio-hidrocarburo, por ejemplo, alcoholitios, son adecuados para empleo en la preparación de cis-poliisopreno por polimerización de isopreno.

20 no.

Las mezclas de este invento pueden prepararse de

diversos modos, pero el método preferido para mezclar estos cis-polibutadienos con caucho natural o cis-poliisopreno, es con mezcladores mecánicos, tal como molinos de

25 rodillos o Banburys, con o sin plastificantes, peptizantes u otros coadyuvantes del tratamiento. Después de mezclar el caucho natural o cis-poliisopreno con el cis-poli

butadieno en la relación deseada, puede mezclarse la mezcla resultante y vulcanizarse de acuerdo con recetas de

30 vulcanización de caucho bien conocidas, tal como por ejemplo

288695



5 plo, azufre más un acelerador a 153°C durante 30 minutos. Alternativamente, cada polímero puede componerse separadamente y los materiales compuestos mezclarse para dar la relación deseada de cis-polibutadieno a caucho natural o cis-poliisopreno en la mezcla final. Las mezclas resultantes, después de vulcanización, tienen propiedades físicas excelentes, y presentan ventajas particulares en su acumulación térmica, baja, excelente vida de flexión, buena resistencia a la abrasión, y buena resistencia al envejecimiento (agrietamiento, etc.). Otra ventaja más de las mezclas de este invento es su facilidad de tratamiento. Mientras los cis-polibutadienos que tienen un valor Mooney de 50 o más (ML-4 a 100°C.) son difíciles de moler, las mezclas de este invento se muelen bien sobre una calandra de rodillos. Otros métodos de mezclado abarcan el mezclado de soluciones de los dos cauchos y la extracción de la mezcla de la solución.

EJEMPLOS

20 Se hicieron varios ensayos para ilustrar las ventajas de las mezclas de este invento. Estos ensayos se presentan para ilustrar las composiciones de caucho de este invento pero sin limitar el invento a la realización aquí presentada.

EJEMPLO I

25 Se hicieron varios ensayos mezclando cis-polibutadieno preparado con triisobutilaluminio y tetrayoduro de titanio como catalizador y caucho natural, Hoja ahumada nº1 (S.S Nº 1).

30

258695



El cis-polibutadieno se preparó por el método de Smith y col. en diluyente tolueno, empleando una relación molar de triisobutilaluminio (TIBA) a tetrayoduro de titanio (TTI) de 5/1, aproximadamente. Se emplearon en estas mezclas tres cis-polibutadienos diferentes, teniendo estos polímeros el siguiente contenido de cis-1,4:

Adición cis-1,4, por ciento ††

Polímero A †	81,7
Polímero B	89,0
10 Polímero C	93,5

† Mezcla de tres polímeros en proporciones aproximadamente iguales. En la preparación de uno de estos polímeros se utilizó una relación molar 7,5/1 de triisobutilaluminio a tetrayoduro de titanio, mientras que, se empleó una relación molar de 5/1 en la preparación de los otros dos,

†† En la determinación del porcentaje del polímero formado por adición cis-1,4, se siguió el siguiente procedimiento. Los polímeros se disolvieron en disulfuro de carbono conteniendo 0,01 gramo de fenil-beta-naftilamina por litro de disulfuro de carbono para formar una solución que contenía 2,5 por ciento del polímero, en peso. Si el polímero, tal como se había preparado, contenía antioxidante, se eliminaba por reprecipitación del polímero dos veces de ciclohexano antes de preparar la solución en disulfuro de carbono. Luego se determinaba el espectro infrarrojo de cada una de las soluciones (transmisión por ciento) en un espectrómetro infrarrojo comercial. Se calculaba luego el porcentaje de insaturación total como trans-1,4 de acuerdo con la

288695



ecuación siguiente y las unidades consistentes:

$$\mathcal{E} = \frac{E}{tc} \quad \text{donde:}$$

\mathcal{E} = coeficiente de extinción (litros-moles⁻¹-micrones⁻¹); E= extinción (log I₀ / I); t= longitud de trayectoria (micrones); y c= concentración (moles de doble enlace/litro). Se determinó el coeficiente de extinción en la banda de 10,35 micrones y el coeficiente de extinción empleado fue 1,21 x 10⁻² (litros-moles⁻¹-micrones⁻¹). El porcentaje de la insaturación total presente como 1,2 (o vinílica) se calculó de acuerdo con la ecuación dada arriba, empleando la banda de 11,0 micrones y un coeficiente de extinción de 1,52 x 10⁻² (litros-moles⁻¹-micrones⁻¹). El porcentaje de la insaturación total presente como cis-1,4, se obtuvo restando la trans-1,4 y la 1,2-(vinílica) determinadas de acuerdo con los métodos anteriores, de la insaturación teórica, suponiendo un doble enlace por cada unidad C₄ en el polímero. En el caso del polímero A, el valor dado arriba es un valor promedio calculado a partir de la estructura de cada uno de los polímeros de la mezcla.

Las mezclas de polibutadieno-caucho natural se hicieron moliendo el cis-polibutadieno sobre un molino de rodillos y moliendo después en la hoja ahumada. Luego se compusieron las mezclas de acuerdo con las recetas siguientes, vulcanizando posteriormente a 153°C. durante 30 minutos. Se observó que los cis-polibutadienos de Mooney 60 y 54 (ML-4) (Polímeros B y C, véase Tabla I), no se asociaban a la temperatura de molienda empleada (70°C), pero después de añadir el caucho natural, la mezcla se asociaba satisfactoriamente a 70°C.

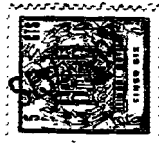
288695

RECETAS DE COMPOSICION

	Cis-Polibutadieno			Hoja ahumada nº 1
	I	II	III	IV
Polímero	100	75	50	
Hoja ahumada nº 1	-	25	50	100
Negro de humo de horno de alta abrasión	50	50	50	50
Oxido de cinc	4	4	4	4
Acido esteárico	3	3	3	3
Antioxidante †	1	1	1	1
Colofonia desproporcionada	5	5	5	-
Alquitrán de pino	3	3	3	3
Azufre	1,75	1,75	1,75	1,75
n-Ciclohexil-2-benzotiazolulfenamida	1,0	0,85	0,7	0,4

† Mezcla física conteniendo 65% en peso de un producto complejo de reacción diarilamina-cetona y 35 % en peso de N,N'-difenil-p-fenilenediamina

200
200
200
200
200





Después de vulcanizar, se determinaron las propiedades físicas de las mezclas. Los resultados de estos ensayos se dan en la Tabla I.

5 Puede verse por la Tabla que la acumulación térmica, la resistencia a la tracción, la vida de flexión, etc., especialmente de las mezclas 50/50, son esencialmente tan buenas como las de la hoja ahumada sola.

2 8 8 6 9 5

TABLA I

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Reseño nº										
Partes en peso										
cis-polibutadieno	100	75	50	100	75	50	100	75	50	0
caucho natural	0	25	50	0	25	50	0	25	50	100
Mooney compuesto (MS 1 1/2 a 100°C.) (1)	24,5	28	32,5	68	62	47	60	58,5	49,5	48
Chamuscado a 138°C. (2) minutos hasta aumento 5 puntos Mooney	14,5	13,5	13,5	10,5	11,5	12,5	10	11	11,5	11,5
Extrusión a 121°C. (3)										
cm./min.	11,6	12,7	11,5 (a)	51,5	71,4	90,4	84,8	92,2	103,6	130,8
gr./min.	94	101,5	85,0(a)	37,5	68,0	87,0	71,0	81,5	90,0	95,0
Clasificación de aspecto	11	11,4	11	6	7-	9-	6-	6+	9+	11-
Deformación de compresión, % (4)	25,5	22,8	21,3	16,4	16,7	17,3	14,8	15,3	16,2	21,7
Módulo 300%, kg./cm ² , 26,6°C. (5)	69	70	86	98	104	101	102	80	93,5	100,5
Res. a la trac., kg./cm. ² , 26,6°C. (5)	157	149	211	112(E)	187	253(E)	154	181	238	239(E)
Elongación, %, 26,6°C. (5)	530	550	525	320(E)	440	550(E)	400	470	540	505(E)
Res. a la trac., max., 93°C. Kg./cm ² . (5)	63,9	104	52	75,2	112	170	82	115	153	193
Acumulación térmica, Δ T, ° C. (5)	34	32	30	27	24	24	21	24	24	26
Resiliencia, % (7)	66,7	64,0	66,4	73,3	70,4	71,8	77,5	72,1	71,2	67,7
Vida de flexión, miles de flexiones hasta fallo (8)	6,2	11,0	22,0	2,5	8,4	20,0	1,2	3,5	20,9	13,4(d)
Dureza Shore A (9)	68	66,5	67	72	69	67	70,5	71	68,5	65
Tiempo hasta reventón, minutos (10)	7,7	8,0	10,3	18,9	13,2	12,8	30(c)	30(e)	16,7	8,6
Punto de congelación Gehman, ° C. (11)	-81	-75	-59	-(b)	-84(e)	-68	-(b)	-(b)	-63	-57
Índice de ozono (12)										
Tres días	5	3	3	5	3	3	4	3	3	2
Siete días	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

Polímero A (61,7 % cis-1,4); Polímero B (89,0 % cis-1,4); Caucho natural solo (control).
 Viscosidad Mooney (MI-4), 18. Viscosidad Mooney (MI-4), 60. Viscosidad Mooney (MI-4), 54.

Detos de elaboración

Vulcanización 30 min. a 153°C

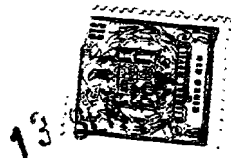


- (a) Disminuído en velocidad después de la segunda pasada
- (b) Cristalizado
- (c) Ensayo máximo
- (d) Por ciento roto a 50.000 flexiones
- 5 (e) Cristalizado dentro de amplios límites
- (E) Estimado (Valor interpolado a partir de las curvas es
zo -deformación)
- (1) ASTM D 927-55T, Viscosímetro Mooney, rotor pequeño,
100°C, 1,5 minutos.
- 10 (2) ASTM D 1077-55T, Viscosímetro Mooney, rotor grande,
chamuscado en minutos hasta aumento de 5 puntos por
encima de Mooney mínimo.
- (3) Extrusor Royle nº 1/2 con matriz Garvey. Véase Ind.
Eng. Chem. 34, 1309 (1942). En cuanto se refiere a la
15 cifra de "clasificación", 12 significa un producto ex
traído que se considera perfectamente formado, mien-
tras que los números menores indican productos menos
perfectos.
- (4) ASTM D 395-55, Método B (modificado). Se emplean dis-
20 positivos de compresión con espaciadores de 0,82 cm.
para dar una compresión estática para 1 gránulo de
1,27 cm. de 35 por ciento. Ensayo realizado durante 2
horas a 100°C más relajación durante 1 hora a 100°C.
- (5) ASTM D 412-51T. Máquina de resistencia a la tracción
25 Scott L-6. Se hicieron ensayos a 26,6°C, mientras no
se indique otra cosa.
- (6) ASTM D 623-52T. Método A, Flexómetro Goodrich, carga
de 10 kg./cm², carrera 0,444 cm. La muestra de ensayo
es un cilindro circular derecho de 1,77 cm. de diáme-
30 tro y 2,54 cm. de altura.

2 8 8 6 9 5



- (7) ASTM D 945-55 (Modificado). Oscilógrafo Yerzley. La muestra de ensayo es un cilindro circular derecho de 1,77 cm. de diámetro y 2,54 cm. de alto.
- 5 (8) ASTM D 813-52T (modificado). Máquina de flexión DeMattia. Una muestra agujereada se somete a acción de doblado a una velocidad constante bajo ciertas condiciones de carrera y temperatura y se mide la velocidad de crecimiento en la grieta. Se emplea en estos ensayos el aparato de DeMattia con carrera de 7,62 cm., muestra
- 10 de ensayo de 7,62 cm. de ancho con 3 perforaciones en ranura, y 500 flexionamientos por minuto a 100°C. Los resultados se expresan como miles de flexiones hasta completa.
- (9) ASTM D676-55T. Durómetro Shore, Tipo A.
- 15 (10) Flexómetro Goodrich, carga de 18,6 kg./cm², carrera de 0,63 cm., temperatura de estufa 93°C. Se expresa como tiempo de funcionamiento hasta fallo de la muestra examinada.
- (11) ASTM D1053-54T (modificado). Aparato de torsión
- 20 Gehman. Las muestras de ensayo tienen una longitud de 4,12 cm., 0,31 cm. de ancho y 0,19 cm. de espesor. El ángulo de torsión se mide a intervalos de 5°C. La extrapolación a torsión cero da el punto de congelación.
- 25 (12) Las muestras empleadas eran tiras de 10,16 cm. de largo, y 1,27 cm. de ancho. Se montaron sobre bastidores donde se alargaban 25 por ciento y se exponían a la acción del aire conteniendo 50 partes en volumen de ozono por 100 millones de partes de aire. Las muestras
- 30 se clasificaron con arreglo al siguiente sistema



numeración;

- (1) Superficie ligeramente deslustrada;
- (2) Primera evidencia de ataque, aspecto de burbujas sobre la superficie.
- 5 (3) Asperezas de superficie, sin grietas claras
- (4) Primera evidencia de grietas muy diminutas
- (5) Muchas grietas someras diminutas
- (6) Grietas someras más largas
- (7) Agrietamiento más profundo, teniendo numerosas
- 10 grietas el aspecto de encaje prieto muy fino.
- (8) Agrietamiento más grave, creciendo a mucha profundidad.
- (9) Trabajo de encaje de grietas profundas.
- (10) Grietas, a la vez profundas y numerosas.

15

EJEMPLO II

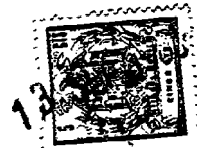
Se realizó un cierto número de ensayos en los que se mezcló caucho natural con varios cauchos sintéticos asociando primeramente el caucho natural sobre un molino de rodillos y añadiendo luego el cis-polibutadieno. En este Ejemplo, se utilizaron varios cis-polibutadienos según se prepararon en presencia de benceno y un catalizador constituido por tetrayoduro de titanio (TTI) y trioso butilaluminio (TIBA) bajo las condiciones siguientes:

20

19895

Polímero	Polimerización, tem. °C.	% Conversión	Mili-moles TIBA	Mili-moles TTI	Relación molar TIBA/TTI	Mooney ML-4 a 100°C.
A	-17,7	42	10,0	2,5	4/1	17
B	-17,7	62	13,5	1,8	7,5/1	16
C	-17,7	64	9,0	1,8	5/1	16
D	-17,7	25	7,5	1,5	5/1	16
E	-17,7	58	10,0	2,0	5/1	120
F	-17,7	87	11,0	2,2	5/1	37

288695





El Polímero X es un cis-polibutadieno mixto de polímeros A-D y tiene un valor Mooney mezclado de 14(MI-4). La mezcla contenía los porcentajes siguientes de los 4 polímeros:

A: 42,7%

B: 18,4%

C: 23,3%

D: 15,6%

El polímero G es un polibutadieno preparado por polimerización en emulsión mientras que el polímero H es un polímero de butadieno/estireno 75/25 preparado por polimerización en emulsión. Estos dos polímeros se prepararon en procedimientos que empleaban un sistema catalítico activado por sulfoxilato a 5°C. El polímero butadieno/estireno 75/25 se preparó por un procedimiento comercial.

Los polímeros X, E, F, G y H se mezclaron con caucho natural como se ha dicho arriba y se prepararon las composiciones de acuerdo con las recetas siguientes:

28835

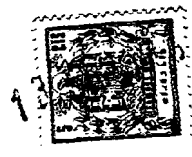
Partes en peso

	<u>Polímero X, E y F.</u>	<u>Polímero G y H</u>	<u>S.S. nº 1</u>
Polímero	100	100	100
Hoja ahumada nº 1	-	-	-
Negro de humo de horno de alta abrasión	50	50	50
Oxido de cinc	3	3	4
Acido esteárico	2	2	3
Antioxidante +	1	1	1
Colofonia desproporcionada	5	-	-
Azufre	1,75	1,75	1,75
N-ciclohexil-2-benzotiazol- sulfenamida (acelerador)	var. ++	var. var.	0,4
Aceite de petróleo aromático (plastificante)	var.	10	5,0

+ Igual que en el Ejemplo I

++ Variable

2000000000





5 Estas composiciones se vulcanizaron durante 30 minutos a 153°C. y se determinaron las propiedades, empleando los procedimientos de ensayo que figuran en las notas al pie de la Tabla I. Los datos obtenidos se dan en la Tabla II. Los valores que figuran en la Tabla II indicados con (E) al lado son valores interpolados, mientras que las rayas que figuran en esta y en otras tablas indican que no se obtuvo un valor particular.

10 Cuando se compara la acumulación térmica de la mezcla de cis-polibutadieno con caucho natural con la de la mezcla de polímero en emulsión con caucho natural, se aprecia fácilmente que la mezcla de cis-polibutadieno se aproxima a la hoja ahumada, mientras que la mezcla en emulsión se aproxima al polímero en emulsión solo. Esta
15 ventaja para la mezcla de caucho natural-cis-polibutadieno es importante en la fabricación de neumáticos para tareas fuertes.

288695

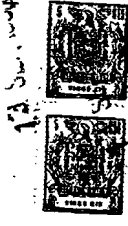


TABLA II

Mezclas 50/50 de cis-polibutadieno con valor Mooney alto y bajo con caucho natural

Polímero (a)	X		E		F		S.S. ml		G		H	
	X	X	E	E	F	F	S.S. ml	S.S. ml	G	G	H	H
Partes en peso												
Polímero de butadieno	100	50	100	50	100	50	0	100	50	100	50	50
Caucho natural	-	50	-	50	-	50	100	-	50	-	50	50
Elastificante, phr (b)	-	2,5	10,0	7,5	5,0	5,0	5,0	10,0	7,5	10,0	7,5	7,5
Acelerador, phr (b)	1,0	0,8	0,9	0,65	0,9	0,4	0,4	1,6	1,0	1,2	0,8	0,8
Datos de elaboración												
Mooney, ML-4 a 100°C.	14	-	120	-	37	100	100	44	-	52	-	-
Mooney composición, MS 1 1/2 a 100°C.	24,5	31	67	68	35,5	41,5	41,5	34	34	30,5	37	37
Extrusión a 121°C.												
cm./min.	110	97,8	Coagulado	99	82,5	130	130	81	82	113	101	101
gr./min.	83,0	82,5	Coagulado	68,0	75,0	104,0	104,0	85,0	76,0	110,0	88,5	88,5
Clasificación	11+	11+	Coagulado	3	8	11	11	9-	10	11+	10+	10+
Vulcanizado 30 minutos a 153°C.												
Deformación de compresión, %	18,0	17,0	11,6	14,8	17,4	19,9	19,9	20,4	17,2	20,4	15,3	15,3
Módulo 300 %, kg./cm ² , 26,6°C.	116	96	100	81	97	91	91	107	94	98	101	101
Res. a la trac. kg./cm ² , 26,6°C.	158	197(E)	177	197(E)	140	214	214	149	232	259	248	248
Elongación, %, 26,6°C.	365	490(E)	420	525(E)	380	475	475	370	540	600	540	540
Res. a la trac. max. 93°C., kg./cm ² .	80	136	93	138	79	159	159	79	139	117	157	157
Acumulación térmica, Δ T, °C.	31	29	21	27	26	26	26	34	32	35	33	33
Resiliencia, %	68,9	67,0	76,5	67,0	72	67,6	67,6	59,3	60,1	58,2	59,0	59,0
Vida de flexión, miles de flexiones hasta fallo.	4,0	26,0	0,7	29,7	1,2	(a)	(a)	2,7	24,0	23,1	34,8	34,8
Dureza Shore A	67	63	63	61	63	60	60	58,5	60	60	62,5	62,5
Resistencia al desgarrar kg./2,54 cm. (L3)	84	249	84	206	-	224	224	115	204	190	236	236
Tiempo hasta reventón, minutos.	14,0(E)	20,0	30,0(c)	9,8	-	9,0	9,0	8,8	9,8	9,9	8,6	8,6
Índice de ozono, 3 días.	3	2	2	3	-	1	1	2	3	3	4	4
Envejecido en horno 24 horas a 100°C.												
Acumulación térmica, Δ T, °C.	25	26	19	25	21	24	24	30	28	30	30	30
Resiliencia, %	75,8	70,3	79,4	69,9	77,4	58,2	58,2	64,8	65,3	63,4	62,1	62,1
Dureza Shore A	71	66	65	64	67,5	63	63	62,5	64,5	64	65	65



(a) X = Mezcla de cis-1,4-polibutadieno, viscosidad Mooney 14 (ML-4 a 100°C.). Contenido de cis-1,4, aproximadamente 90 %.

E = cis-1,4-polibutadieno, viscosidad Mooney 120 (ML-4 a 100°C.)

F = cis-1,4-polibutadieno, viscosidad Mooney 37 (ML-4 a 100°C.).

G = Polibutadieno en emulsión.

H = Copolímero butadieno-estireno.

- 10 (b) phr = partes en peso por 100 partes caucho.
(c) Ensayo interrumpido; no se produjo reventón.
(d) Usualmente rompe a 15 % para 50.000 flexiones (fue 11 % a 10.000 flexiones).
15 (13) ASTM D624-54, matriz A.

EJEMPLO III

Se realizó otra serie más de ensayos en los que se mezclaba caucho natural con varios cauchos sintéticos. Estas mezclas se compusieron como se ha descrito en el
20 Ejemplo II. Los polímeros, solos y en mezcla con caucho natural, se compusieron de acuerdo con las siguientes recetas después de lo cual se vulcanizaron durante 30 minutos a 153°C.

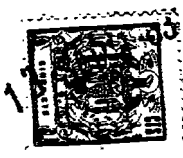
288695

Recetas de composición,

	Partes en peso	
	Polímeros sintéticos y mezclas	Caucho natural solo
Polímero	100	100
Negro de humo de horno de alta abrasión	50	50
Oxido de cinc.	3	4
Acido esteárico.	2	3
Antioxidante †.	1	1
Colofonia desproporcionada.	variable	0 ó 5
Aceite de petróleo aromático	5	5
Azufre	1,75	2
N-ciclohexil-2-benzotiazil-sulfenamida (acelerador)	variable	0,4

† Lo mismo que en el Ejemplo I.

200095





Después de que se compusieron y vulcanizaron los polímeros y las mezclas, se determinaron las propiedades físicas de los materiales tanto para muestras envejecidas como no envejecidas. En la Tabla III que se da a continuación figuran las propiedades de estos materiales, describiéndose los procedimientos empleados para la determinación de las propiedades en las notas que figuran al pie de la Tabla I.

FABLA III

Mezclas de caucho sintético con caucho natural

	J	K	L	T	J + I	K + L	J + H A. nº 1	K + H.A. nº 1	L + H.A. nº 1	H.A. nº 1	H.A. nº 1
100	100	100	100	100	50	50	50	50	50	0	0
0	0	0	0	0	50	50	50	50	50	100	100
0,8	1,6	1,2	1,2	1,0	1,4	0,6	1,0	0,8	0,4	0,4	0,4
5	5	5	-	5	5	5	5	5	5	5	-

Datos de elaboración

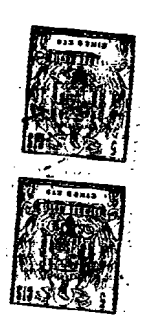
100°C.	45	44	52	52	38	32	42	29	30	100	100
74,4	73,6	111,2	109	98,5	88,4	112	95	117	126	132	132
61,0	80,0	104,0	105,5	87,0	96,0	90,0	85,5	94,0	90,0	95,0	95,0
5-	10+	11+	12-	7+	10	10-	11-	11+	11+	11+	11+

Vulcanizado 30 minutos a 153°C.

6°C.	16,0	24,4	26,2	19,1	21,0	27,4	18,2	20,2	22,7	24,8	23,9
74	82	81	122	75	84	79	87	85	87	87	109
152	176(E)	244	264	176	199	221	237	245	243	243	260
470	480(E)	665	550	525	535	585	610	635	605	605	535
100	93	112	135	72	103	153	143	165	192	192	212
23	37	41	34	32	39	26	32	35	26	26	23
22,3	7,4	5,0	11,3	15,3	6,3	14,1	8,8	6,5	6,9	6,9	6,4

iones hasta

1,4	2,8	3,9	23,0	4,5	3,6	8,0	20,4	56,4(b)	12,5(c)	15,0(c)
62	57,5	59,5	59	60	59	59,5	59	59,5	58,5	61,5
7	10	10	10	9	10	8	8	9	3	2





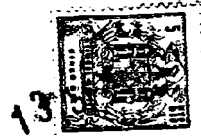
(a) El polímero J es un cis-polibutadieno que se preparó polimerizando a 5° C. empleando una relación molar 5/1 de triisobutilaluminio/tetraóxido de titanio. Este polímero contenía 95,5 % de enlaces cis, 1,0 % de enlaces trans y 3,5 % de enlaces vinílicos, según se determina por el método infrarrojo completo descrito por Silas, Yates y Thornton en "Determinación de distribución de insaturación en polibutadieno por espectrometría infrarroja", Analytical Chemistry, 31, 529 (1959). El polímero K es idéntico al polímero G (polibutadieno en emulsión) del Ejemplo II. El polímero L idéntico al polímero H (copolímero butadieno-estireno) del Ejemplo II. La S.S. nº 1 es hoja ahumada de primera calidad (caucho natural).

- (b) Rompió verticalmente en lugar de horizontalmente.
- (c) Porcentaje de rotura a 50.000 flexiones.

EJEMPLO IV

Se realizó otra serie adicional de ensayos en los que se mezclaba caucho natural con un polímero de butadieno que contenía una cantidad muy elevada de configuración cis-1,4. Las mezclas, y los ensayos en los que se empleó sólo el cis-polibutadieno y caucho natural, se compusieron de acuerdo con las recetas siguientes. El cis-1,4-polibutadieno se preparó polimerizando en diluyente tolueno empleando una relación molar de triisobutilaluminio a tetraóxido de titanio de 3,75/1,0. El cis-polibutadieno empleado en las mezclas era una composición de polímeros procedente de 6 ensayos, todos los cuales se reali-

239695



zaron a - 6,6°C., empleando agua como inactivador. La com
posición, que contenía dos partes / 100 partes de caucho
de fenil-beta-naftilamina, tenía una viscosidad Mooney
(ML-4) de 26, y un contenido cis de 91,4 %, un contenido
5 trans de 4,4 % y un contenido vinílico de 4,2 %, tal co-
mo se determina por el método infrarrojo de Silas, Yates
y Thornton mencionado en la nota al pie de la Tabla III.

288695

Recetas de composición

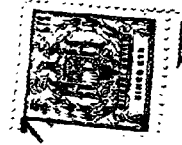
	<u>partes en peso</u>	
Cis-polibutadieno	0	variable 100
Hoja ahumada nº 1	100	variable 0
Negro de humo de horno de alta abrasión	50	50 50
Oxido de cinc	3	3 3
Acido esteárico	2	2 2
Antioxidante †	1	1 1
Colofonia desproporcionada	5	variable 5
Aceite de petróleo aromático	5	5 5
Azufre	1,75	1,75 1,75
Acelerador ††	0,6	variable 1,0

† Lo mismo que en el Ejemplo I

†† Lo mismo que en el Ejemplo III.

2 3 3 3 5





Después de composición, los cauchos se vulcanizaron durante 30 minutos a 153°C., excepto en los casos en que se indique otra cosa. Las propiedades físicas de los cauchos vulcanizados, que se determinaron por los procedimientos de ensayo mencionados en las notas al pie de la Tabla I se registran en la Tabla IV.



TABLA IV

	M	N	P	R	S	T	V	X
Polímero o mezcla								
Partes en peso								
Cis-polibutadieno	0	10	25	50	75	90	100	50
Caucho natural	100	90	75	50	25	10	0	50
Acelerador, phr	0,6	0,64	0,7	0,8	0,9	0,96	1,00	0,8
Colofonia desproporcionada, phr	5	5	5	5	5	5	5	0
Mooney composición, MS 1 1/2 a 100°C	36,5	-	36	34,5	34	32,5	32,5	41,5
Extrusión a 90,5°C.								
cm./min.	114	121	121	120	116	110	102	115
gr./min.	85,5	90,5	94,0	99,0	101,0	96,5	91,0	96,5
Clasificación	114	11	11	11	11+	11+	11	114
Deformación de compresión, %	18,3	18,2	16,6	17,8	18,0	18,5	19,2	16,5
Módulo 300 %, kg./cm ² , 26,6°C.	91	92	102	92	90	86	82	105
Res. a la trac., kg./cm ² , 26,6°C.	257(E)	251	245	217	169	151	133,5(E)	216
Elongación, %, 26,6°C.	575(E)	555	560	550	460	440	440(E)	500
Res. a la trac. max. 93°C., kg./cm ²	191	186	176(E)	136	83	72	64	125
Acumulación térmica, Δ T, a C.	25	25	25	27	27	27	28	27
Resiliencia, %	68,6	68,5	69,1	68,0	69,4	71,3	70,9	71,6
Tiempo hasta reventón, min.	9,9	10,5	14,4	15,8	15(E)	15,5	16,8	8,8
Vida de flexión, miles de flexiones hasta fallo	15%(a)	16%(a)	14,5%(a)	12,1	5,6	2,4	1,3	18,0
Dureza Shore A	58	59	60,5	60	62	62	62,5	63
Resistencia al desgarre, a 26,6°C., kg./2,54 cm. 206	240	240	190	195	127	70	79	240
Módulo 300 %, kg./cm ² , 26,6°C.	111(E)	112	118	137	-	-	-	146
Res. a la trac., kg./cm ² , 26,6°C.	155(E)	148	141	144(E)	119	114	109	159
Elongación, %, 26,6°C.	415(E)	375	360	340(E)	265	240	220	310
Acumulación térmica Δ T, a C.	24	25	24	24	25	24	27	27
Resiliencia, %	71,1	68,2	71,9	72,3	72,8	76,2	75,5	72,9
Vida de flexión, miles de flexiones hasta fallo	35,?	20,4	47,4	14,6	1,8	0,1	0,1	56,7%(a)
Dureza Shore A	61	62,5	63,5	64,5	67	67	68	66

Valorizado 30 minutos a 153°C.

Envejecido en horno en 24 h. a 100°C.

(a) % roto a 50.000 flexiones

288695



EJEMPLO V

Se realizó una serie de ensayos en los que, a nuevas carcasas de neumático 7:60 x 15, se les dio nueva superficie de rodadura empleando mitad y mitad de construcción de superficie de rodadura, es decir, 1/2 de la circunferencia del neumático se cubre con una composición de rodadura y 1/2 con una segunda composición de superficie de rodadura. Estos neumáticos se colocaron sobre un coche de estación Dogge que trabajaba en una ruta regular en el Suroeste.

El caucho cis-polibutadieno era un caucho preparado como se ha indicado en el Ejemplo I, empleando un catalizador de triisobutilaluminio-tetrayoduro de titanio. El examen infrarrojo del polímero empleado en los ensayos de acuerdo con el método de Silas, Yates y Thornton a que se ha aludido en la nota al pie de la Tabla III indicó que el polímero contenía 95 % de configuración cis, 2 % de trans, y 3 % de vinílica. Estos polímeros contenían 1,8 % de antioxidante fenil-beta-naftilamina. Todos los polímeros estaban libres de gel. Las viscosidades Mooney fueron de 35 a 45 (ML-4 a 100°C.) mientras no se indique otra cosa.

El caucho SBR (caucho copolímero de estireno-butadieno) era un copolímero que contenía 24 % de estireno combinado preparado por polimerización en emulsión en una receta activada por hierro a 5°C. Este caucho tenía un valor Mooney medio ML-4 a 100°C. de 52.

El caucho natural era Hoja ahumada nº 1 premasticada.

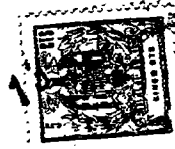
Los cauchos se compusieron de acuerdo con las siguientes recetas de composición.

2 2 8 6 9 5

Recetas de composición,

	partes en peso		
	Mezcla de ensayo	Caucho natural	SBR
Cis-polibutadieno	50	-	-
Caucho natural	50	100	-
SBR	-	-	100
Negro de humo de horno de alta abrasión	50	50	50
Oxido de cinc	3	3	3
Acido esteárico	3	3	1
Antioxidante	1	1	1
Colofonia desproporcionada	5	-	-
Un aceite de petróleo muy aromático.	5	5	10
Azufre	variable	2	1,75
N-oxidistilen-2-benzotiazil-sulfenamida	0,6	-	-
N-ciclohexil-2-benzotiazil-sulfenamida	-	0,4	1,2

Los resultados de estas pruebas se dan en la tabla que sigue.



200005

Neumático	Superficie de rodadura	Azufre partes % caucho	Total km.	km./ 0,0025 cm. desgaste	Clasificación CN=100	Agrietamiento de superficie de rodadura
1	Mezcla de ensayo 50/50	2	15742	155,7	125	Ninguno
	Caucho natural	2	15742	125	100	Superficie extensiva
2	Mezcla de ensayo 50/50	1,25(a)	11813	152	124	Ninguno (b)
	Caucho natural	2	11813	122	100	Superficie
1	Mezcla de ensayo 50/50	2	19706	145	121	Ninguno
	Caucho natural	2	19706	113	100	Superficie extensiva
3	Mezcla de ensayo 50/50	2	5208	119	116	Ninguno
	SBR	1,75	5208	102	100	Ninguno
	Mezcla de ensayo 50/50	2	5244	115	124	Ninguno
	SBR	1,75	5244	93	100	Ninguno
	Mezcla de ensayo 50/50	2	10510	119	113	Ninguno
	SBR	1,75	10510	104	100	Ninguno



(Continuación)

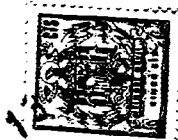
Neumático	Superficie de rodadura	Azufre partes % caucho	Total km.	km./ 0,0025 cm. desgaste	Clasificación CN=100	Agrietamiento de superficie de rodadura
4	Mezcla de ensayo 50/50	2	10545	121	118	Ninguno
	SBR	1,75	10545	102	100	Ninguno
3	Mezcla de ensayo 50/50	2	15645	128	111	Ninguno
	SBR	1,75	15645	115	100	Ninguno
4	Mezcla de ensayo 50/50	2	14478	130	114	Ninguno
	SBR	1,75	14478	114	100	Ninguno

(a) Contenia 1,2 partes por cien de caucho de N-oxidietilen-2-benzotiazilulfenamida.

(b) Neumático retirado debido a fallo de la pared lateral.

288695





EJEMPLO VI

Se recauchutaron 4 neumáticos de camión la mitad con mezcla como en el Ejemplo V y la mitad con caucho natural. La mezcla tenía dos partes en peso de azufre por cien partes de caucho en la receta de composición mientras que, con el caucho natural, se emplearon 2,25 partes en peso de azufre por cien partes de caucho. El cis-polibutadieno empleado en la preparación de la mezcla de ensayo era una mezcla de polímeros obtenida de 6 pruebas realizadas de acuerdo con el método de Smith y col. según se ha descrito en el Ejemplo I. Los productos de dos de estas pruebas se examinaron por análisis infrarrojo de acuerdo con el método de Silas, Yates y Thornton mencionado en la nota al pie del Ejemplo III encontrándose que contenían 93,6 y 94,4 de adición cis-1,4. Estos neumáticos eran neumáticos de camión de 10,0 x 20 y se colocaron sobre camiones que se querían ensayar por la Armstrong Test Fleet de San Antonio, Texas. Al cabo de unos 4.828 km. aproximadamente, se obtuvieron los siguientes datos.

288695

Neumático	Superficie de rodadura	Total km.	km./ 0,0025 cm. desgaste	Clasificación NR=100	Agrietamiento de super.rod.	Observaciones
1	NR+	5033	66	100	Ninguno	
	Mezcla de ensayo 50/50	5033	72	110	Ninguno	
2	NR	5033	64	100	Ninguno	
	Mezcla de ensayo 50/50	5033	71	110	Ninguno	
3	NR	5033	64	100	Ninguno	
	Mezcla de ensayo 50/50	5033	69	108	Ninguno	
4	NR	4696	85	100	Ninguno	Fallo de la carcasa entre hombro y pared lateral
	Mezcla de ensayo 50/50	4696	104	123	Ninguno	

+ Caucho natural

288695





5 Por los ejemplos anteriores, puede verse que los neumáticos de superficie de rodadura con la mezcla de cis-polibutadieno y caucho natural son generalmente superiores al caucho natural solo y a un caucho frío aceptable desde el punto de vista comercial.

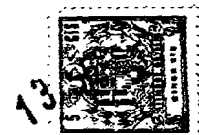
EJEMPLO VII

10 Se polimerizó butadieno a cis-polibutadieno en una serie de ensayos en los que se empleó un sistema catalítico de triisobutilaluminio-tetrayoduro de titanio. Los polímeros se mezclaron dando un producto que tenía las características siguientes:

	Valor Mooney (MI-4) a 100°C.	36
	Cenizas, %	0,14
15	Viscosidad inherente	2,23
	Gel, %	0

20 El examen infrarrojo del cis-polibutadieno por el método de Silas, Yates y Thornton mencionado en la nota al pie del Ejemplo III indica que el polímero contenía 94 % de adición cis-1,4, 2,3 % de adición trans-1,4, y 3,7 % de adición 1,2. El polímero contenía 1,79 % en peso de fenil-beta-naftilamina.

25 El cis-polibutadieno se mezcló en proporciones ponderales iguales con un cis-poliisopreno sintético y con caucho natural. El cis-poliisopreno era una muestra de caucho Coral (Firestone Tire and Rubber Co.) que está descrito de modo más completo en el artículo "Coral Rubber-A cis-1,4-polyisoprene", Ind. and Eng. Chem. 48, 778 (1956). Tomando como base una comparación con una
30 muestra patrón de caucho natural que contenía 98 % de



adición cis-1,4, se determinó, por examen infrarrojo, que este cis-poliisopreno contenía $89 \pm 2 \%$ de adición cis-1,4 y $7,6 \pm 0,2 \%$ de adición 3,4. Estas mezclas se compusieron empleando las formulaciones siguientes:

	<u>Recetas de composición,</u>	
	<u>partes en peso</u>	
	<u>1</u>	<u>2</u>
<u>Cis-polibutadieno</u>	50	50
<u>Cis-poliisopreno</u>	50	-
10 Caucho natural	-	50
Philblack O (1)	50	50
Oxido de cinc	3	3
Acido esteárico	3	3
Flexamine (2)	1	1
15 Philrich 5 (3)	5	5
Resina 731 D (4)	5	5
Azufre	2	2
NOBS especial (5)	0,7	0,6

- (1) Negro de humo de horno de alta abrasión
- 20 (2) Mezcla física que contiene 65 % en peso de un producto de reacción complejo de diarila mina-cetona y 35 % en peso de N,N'-difenil-p-fenilenodiamina.
- (3) Un aceite muy aromático
- 25 (4) Una colofonia pálida desproporcionada estable al calor y a la luz.
- (5) N-oxidietilen-2-benzotiazilsulfenamida.

Se vulcanizó una serie de muestras durante 30 minutos mientras que otra serie se vulcanizó durante 45 minutos, ambas a 144° C. Los resultados de las determina-

288695



ciones de las propiedades físicas se dan a continuación en la Tabla V. Las propiedades físicas se determinaron de acuerdo con los procedimientos de ensayo mencionados en las notas al pie de la Tabla I.

5

TABLA V

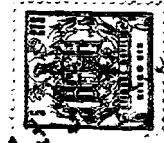
	<u>1(a)</u>	<u>2(b)</u>
<u>30 minutos de vulcanización a 144°C.</u>		
	27,5	34,8
10 Deformación de compresión, %		
Módulo 300 %, kg./cm ² ., 26,6°C.	77,3	68,9
Resistencia a la tracción, kg./cm ² . 26,6°C.	244,6	232,7
Elongación, % 26,6	570	625
Acumulación térmica ΔT , ° C.	24	29
15 Resiliencia, %	70,7	67,9
Dureza Shore A	56,5	54,5
<u>45 minutos de vulcanización a 144°C.</u>		
	73,1	83,6
Módulo 300 %, kg.cm ² ., 26,6°C.		
Resistencia a la tracción, kg/cm ² . 26,6°C.	216,5	243,9
20 Elongación, %, 26,6° C.	510	590
Acumulación térmica ΔT , ° C.	22	25
Resiliencia, %	71,7	70,6

(a) Mezcla 50/50 de cis-polibutadieno y cis-poliisopreno

25 (b) Mezcla 50/50 de cis-polibutadieno y caucho natural.

Los datos anteriores muestran que la composición totalmente sintética (cis-polibutadieno y cis-poliisopreno) tiene propiedades que se pueden comparar favorablemente con las de la composición de caucho natural.

288695



EJEMPLO VIII

Un cis-polibutadieno, preparado como se ha descrito en el Ejemplo I, se mezcló en proporciones ponderales iguales con un cis-poliisopreno sintético, que era una muestra de caucho Natsyn (Goodyear Tire and Rubber Co.) (Chem. & Eng. News, 19 Enero 1959, pág. 50). Tomando como base una muestra patrón de caucho natural que contenía 98 % de adición cis-1,4, se determinó, mediante examen infrarrojo, que este cis-poliisopreno contenía 90 ± 2 % de adición cis-1,4 y $4,5 \pm 0,2$ % de adición 3,4. Esta mezcla, y también cis-poliisopreno sintético solo y caucho natural solo, se compusieron de acuerdo con las recetas siguientes:

		<u>Recetas de composición,</u>		
		<u>Partes en peso</u>		
		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
	<u>Cis</u> -polibutadieno	50	-	-
	<u>Cis</u> -poliisopreno (sintético)	50	100	-
	Caucho natural	-	-	100
15	Pepton 22 (1)	-	-	0,5
	Philblack 0 (2)	50	50	50
	Oxido de cinc	3	3	3
	Acido esteárico	3	3	3
	Flexamine (2)	1	1	1
20	Philrich 5 (2)	5	-	-
	Resina 731 (3)	5	-	-
	Alquitrán de pino	-	3	3
	Retardador W (4)	-	-	1
	Azufre	2	2,25	2,25
25	NOBS especial (2)	0,8	0,7	0,5
30				



- (1) Disulfuro de di-o-benzamidofenilo
- (2) Como en el Ejemplo I
- (3) Una colofonia pálida desproporcionada estable a la luz y al calor.
- (4) Acido salicílico con un agente de dispersión.

5

Se determinaron las propiedades físicas de las

composiciones anteriores. Los resultados se dan a continuación en la Tabla VI. Se observará que las tres prime-

10

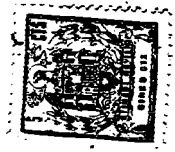
ras propiedades ensayadas que figuran en la Tabla se refieren a las composiciones en su estado sin vulcanizar,

mientras que las otras propiedades corresponden a composiciones vulcanizadas durante 30 minutos a 153 ° C. Las propiedades físicas se determinaron de acuerdo con los procedimientos de ensayo descritos en las notas al pie de las

15

Tablas I y VI.

2 2 86 95



- (a) Mezcla 50/50 de cis-polibutadieno y cis-poliisopreno
 - (b) Cis-poliisopreno
 - (c) Caucho natural
- 5 (14) Determinado por el método de hinchamiento de Kraus según se describe en Rubber World, Octubre 1946. Este valor es el número de cadenas reticuladas efectivas por unidad de volumen de caucho. Cuanto mayor es este número, mayor número de enlaces tridimensionales tiene el caucho (vulcanizado).
- 10
- 15 (15) Determinado anotando la pérdida de peso de una rueda de caucho de forma de buñuelo que se ha sometido a la acción abrasiva de una muela de carborundo sobre el "desgastador" angular durante un cierto tiempo. La muela empleada tiene 61 cm. de diámetro, 3,8 cm. de espesor, grado M, vítreo, tamaño de grano nº 36, de alundo, comprada en
- 20 Norton Company, Worcester, Mass. Las condiciones normales de ensayo son: ángulo de 15 º, carga de 15,2 kg. y 3.000 revoluciones.

25 Los datos anteriores muestran que la composición totalmente sintética tiene propiedades que pueden compararse favorablemente con caucho natural, particularmente en lo que se refiere a acumulación térmica, tiempo de reventón y pérdida por abrasión.

288695



EJEMPLO IX

Los compuestos de caucho 1,2 y 3 del Ejemplo III se utilizaron para preparar superficies de rodadura de recauchutado de tres vías sobre carcacas de neumático 7, 60 x 15. Se obtuvieron los siguientes resultados después de rodar los neumáticos 4.962 km.

Superficie de rodadura del neumático	Km./0,0025 cm. desgaste	Clasificación (a)	Agrietamiento de superficie de rodadura
10 1. Mezcla 50/50	94	114	Ninguno
2. <u>Cis</u> -poliisopreno	81	98	Ninguno
3. Caucho natural	82	100	Ninguno

(a) Caucho natural = 100

Como resultará evidente para los especialistas en esta técnica, pueden introducirse muchas variaciones y modificaciones comprendidas dentro del espíritu y el alcance de este invento.

N O T A

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para preparar una mezcla de cauchos caracterizado por mezclar por lo menos 10 partes en peso de un polibutadieno que contiene por lo menos

2 8 8 6 9 5



75 % de adición cis-1,4 - butadieno y, o bien (a) caucho natural, o bien (b) un copolímero de butadieno estireno 75 / 25 formado por polimerización en emulsión, o bien (c) un cis-poliisopreno que contiene por lo menos 75 % de adición cis-1,4 - isopreno, estando basadas dichas cifras de partes en peso sobre 100 partes en peso del caucho total en la mezcla.

5
10
2.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 1 caracterizado por que dicho caucho natural, dicho copolímero de butadieno - estireno o dicho cis-poliisopreno sintético está presente en una cantidad de 25 % en peso como mínimo y preferiblemente de 50 a 60 % en peso.

15
3.- Un procedimiento de acuerdo con los puntos 1 ó 2 caracterizado por que dicho cis-polibutadieno tiene una viscosidad Mooney ML-4 comprendida entre 10 y 130 medida en el viscosímetro Mooney a 100 ° C. como se ha descrito.

20
4.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 3 caracterizado por que la viscosidad Mooney ML-4 de dicho cis-polibutadieno está comprendida entre 20 y 60.

5.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 4, caracterizado por el hecho de que el copolímero formado por polimerización en emulsión es un copolímero de butadieno y estireno 75/25.

25
6.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes caracterizado por someter dicha mezcla a condiciones de vulcanización.

7.- Un procedimiento para preparar una mezcla de cauchos.

30
Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-



tecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid,

13 SEP. 1900
P. A.
Alberto de Elzabur
Por Pedro

288695

G. D. S.