

307428

P- 28.149

A 79472

Case 13342 MB(AMS)

22 DIC. 1954



22 DIC. 1954

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

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

" PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COMPOSICIONES ELASTOMERICAS "

La presente invención se refiere a composiciones elastoméricas. En un aspecto, la presente invención se refiere a una composición elastomérica producida mezclando caucho de butadieno/estireno de bloque, polimerizado en solución, con otras
5 composiciones de caucho.

En los últimos años han aparecido en el mercado diversas composiciones elastoméricas adecuadas para la manufactura de cubiertas para neumáticos de vehículos y otros artículos acabados, tales como aislamientos de alambres, revestimiento de cables y calzado obtenido por moldeo, incluyendo suelas de zapa -
10

307428



tos y tacones de zapatos. Estas composiciones elastoméricas ^{22 DIC 1964}
varían entre caucho natural y diversos tipos de cauchos espe-
ciales que son relativamente caros. Cuando se preparan concen-
trados tanto de cis-polibutadieno como de caucho SBR polimeri-
5 zado en emulsión, por ejemplo, con negros de humo de horno de
superabrasión, muy reforzantes, se obtienen frecuentemente
partidas de material que son difíciles de tratar y que tienen
propiedades de poca calidad después del tratamiento. Así, se-
ría conveniente obtener una composición elastomérica que con-
10 tenga cis-polibutadieno y/o caucho SBR polimerizado en emul-
sión, que tenga propiedades mejoradas en el acabado, y propie-
dades mejoradas de tratamiento.

Los solicitantes han descubierto que se obtiene un
material elastomérico mejorado, con propiedades superiores de
15 acabado, cuando se incorpora de 5 a 75% en peso de un caucho
de butadieno/estireno de bloque, preparado por polimerización
en solución, a una composición elastomérica, tal como se de-
fine más adelante.

La composición elastomérica de la presente invención
20 comprende una mezcla de un caucho de butadieno/estireno de
bloque, preparado por polimerización en solución, y por lo
menos un caucho seleccionado del grupo que consta de cauchos
de polibutadieno preparados por polimerización en solución;
caucho de polibutadieno producido en emulsión; cauchos de po-
25 límero de butadieno/estireno al azar, obtenidos en emulsión;
cauchos de polímero de butadieno/estireno al azar, polimeri-
zados en solución; caucho natural; y caucho de cis-poliiso-
preno. Los cauchos de polímero de butadieno/estireno copolí-
meros y terpolímeros que comprenden butadieno/isopreno/esti-
30 reno. Los cauchos de polibutadieno polimerizado en solución

307428



1964

que se emplean en las composiciones elastoméricas de la presente invención incluyen cis-polibutadieno producido por cualquiera de los procedimientos conocidos de polimerización en solución que producen predominantemente polímeros de cis-
5 1,4-butadieno. En una Patente anterior, propiedad de los autores de la presente invención, se describe un procedimiento ilustrativo. Se polimeriza 1,3-butadieno en presencia de un catalizador consistente en (a) un trialcoholaluminio, (b) tetrayoduro de titanio, y (c) tetracloruro de titanio. El
10 cis-polibutadieno, como se hace constar allí y es aplicable a la presente invención, es un cis-polibutadieno tipo caucho en el que por lo menos 80%, y preferiblemente por lo menos 85%, de las unidades de monómero presentes en la molécula de polímero se ajustan a la estructura cis-1,4 (deter
15 minada según Silas, Yates y Thornton, Analytical Chemistry, volumen 31, págs. 529-532, Abril 1959). Los polibutadienos obtenidos en solución que están presentes en las composiciones elastoméricas de la presente invención incluyen también los polibutadienos obtenidos en solución que se exponen en
20 la Patente británica 817.693. Según la Patente británica, se polimeriza 1,3-butadieno en presencia de un diluyente, y de un catalizador consistente en un alcohol-litio.

Los cauchos de polibutadieno producidos por polimerización en emulsión y empleados en las composiciones elastoméricas de la presente invención son aquellos cauchos de
25 polibutadieno producidos mediante un procedimiento típico de polimerización en emulsión, tal como polimerizando butadieno dispersado en un medio acuoso, en presencia de un agente emulsificante, a una temperatura comprendida entre 15,6 y
30 35°C, al tiempo que se emplea una cantidad de modificador su-



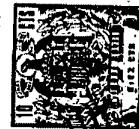
ficiente para producir un polímero que tenga una viscosidad mooney, sin elaborar o preparar mezclas, comprendida entre 20 y 35.

Los cauchos SBR polimerizados en emulsión, y los
5 cauchos de copolímero de butadieno, estireno al azar, obtenidos en solución, que se emplean en las composiciones elastoméricas de la presente invención, se pueden producir por cualquiera de los procedimientos conocidos de polimerización en emulsión y en solución, empleados en la industria. En la
10 norma ASTM D-1419-61F se presenta un cierto número de recetas típicas que se pueden emplear para producir un polímero de butadieno/estireno polimerizado en emulsión. Como es bien sabido en el ramo, por ejemplo, el caucho de butadieno/estireno polimerizado en emulsión es el polímero de butadieno/
15 estireno producido mediante la polimerización en emulsión de butadieno y estireno, en presencia de un jabón de ácido graso y/o resínico, a temperaturas normalmente comprendidas entre 4,4 y 51,7°C. En la Patente U.S. 2.975.160 se expone un procedimiento para producir copolímeros de butadieno/estireno al azar, polimerizados en emulsión. Como se hace observar allí, el butadieno y el estireno se polimerizan en
20 presencia de un diluyente hidrocarbonado y de un compuesto polar.

El cis-poliisopreno se produce por polimerización
25 de isopreno. En Industrial and Engineering Chemistry, 48, 778 (1956), se expone un procedimiento adecuado, aunque no hay que limitarse al mismo. Se hace observar allí que el isopreno se polimeriza en presencia de un catalizador de litio, a una temperatura comprendida entre 30 y 40°C.

30 El caucho de butadieno/estireno de bloque, polime

307428



rizado en solución, que se emplea en las composiciones elastoméricas de la presente invención, se puede preparar por un procedimiento tal como se describe. Como se prevé en dicha solicitud de patente pendiente, se polimeriza una mezcla de monómeros de dienos conjugados y aromáticos vinil-sustituídos, por ejemplo 1,3-butadieno y estireno, en presencia de un compuesto organo-lítico, tal como alcohol-litio. En

se describen otros procedimientos adecuados para preparar tales copolímeros de bloque.

La polimerización del caucho de butadieno/estireno en bloque se efectúa en presencia de un diluyente hidrocarbonado, y los copolímeros de bloque resultantes están compuestos por dos bloques, siendo uno un copolímero de un dieno conjugado y estireno, y siendo el otro un homopolímero de estireno. La cantidad total de estireno empleada en la preparación del copolímero de bloque está comprendida entre 10 y 50 partes en peso por cada 100 partes en peso de monómeros totales que se han de polimerizar.

Las composiciones elastoméricas de la presente invención se pueden preparar: (1) mezclando los polímeros con mezcladores mecánicos, tales como amasadoras de rodillos o mezcladores Banbury, tanto con plastificantes u otras ayudas para el tratamiento como sin ellos; o (2) mezclando soluciones del polímero butadieno/estireno de bloque y por lo menos una solución seleccionada del grupo que consta de soluciones de polibutadienos obtenidos en solución, polibutadienos obtenidos en emulsión, polímeros de butadieno/estireno obtenidos en emulsión, polímeros de butadieno/estireno al azar, obtenidos en solución, caucho natural y cis-poliisopreno.

La composición elastomérica resultante se puede cla



borar y vulcanizar mediante recetas bien conocidas de vulca-
nización de caucho. Como alternativa, se puede elaborar cada
polímero por separado, y mezclar las partidas de material ela
boradas, para dar en la mezcla final la relación deseada en-
5 tre caucho de butadieno/estireno de bloque, polimerizado en
solución, y cis-polibutadieno o butadieno/estireno polimeri-
zado en emulsión, por ejemplo.

Las calidades de tratamiento mejoradas de las com-
posiciones elastoméricas, inventadas se ilustran por un va -
10 lor Mooney disminuído, y mayor tiempo de carbonización tempe-
raturas finales más bajas en el mezclado en Banbury, y enco-
gimiento reducido de la composición elastomérica elaborada,
en la amasadora. Un encogimiento reducido en la amasadora in
dica características de extrusión mejoradas, y partida de
15 material suave para calandrado. Las propiedades mejoradas
de acabado de las partidas de material producidas con las
composiciones elastoméricas de la presente invención se po-
nen en evidencia mediante, por ejemplo, clasificaciones me-
joradas de abrasión que se obtienen con cámaras para neumá-
20 ticos de vehículos de pasajeros, a las que se ha provisto de
nuevas bandas de rodadura preparadas utilizando las composi-
ciones elastoméricas de la presente invención. Una mezcla de
un caucho de butadieno/estireno de bloque, polimerizado en
solución, y un polímero de butadieno/estireno obtenido en
25 emulsión, produce un caucho que mejora las propiedades de
desgaste y moldeo cuando se emplea para suelas de zapatos
y similares.

Los siguientes ejemplos se presentan como ilustra-
ción de la capacidad de tratamiento y propiedades mejoradas
30 de las composiciones elastoméricas de la presente invención.

307428



Ejemplo 1

Se preparó un caucho de butadieno/estireno de bloque polimerizado en solución, usando la siguiente receta:

	<u>Partes en peso</u>
5	
	1,3-butadieno 75
	Estireno 25
	n-hexano 900
	n-butil-litio 0,187
10	Se inició la reacción a una temperatura de 71,1°C, añadiendo el n-butil-litio a la solución de monómeros en n-hexano. En de 10 a 15 min se alcanzó una temperatura máxima de aproximadamente 121,1°C, y se continuó la reacción durante otros 50 a 60 min adicionales. En ese momento se añadieron 0,75
15	partes de ácido graso, como agente inactivador o de terminación rápida, y se añadieron 1,0 partes de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol como antioxidante. El polímero se recuperó por separación con vapor de agua, y se secó. El producto contenía 24,9% en peso de estireno total, tal como se determina
20	por análisis ultravioleta, y 16,9% en peso de estireno en bloque, tal como se determina por análisis con degradación por oxidación.

Este análisis se basa en el principio de que las moléculas de polímero que contienen enlaces etilénicos se disuelven en p-diclorobenceno y tolueno y se pueden romper en fragmentos, por reacción con hidroperóxido de terc-butilo catalizada con tetróxido de osmio. Las moléculas de polímero o segmentos moleculares saturados, tales como poliestireno o las unidades de poliestireno presentes en los copolímeros de bloque, que no contienen enlaces etilénicos,



quedan sin atacar. Los fragmentos pequeños (aldehídos de bajo peso molecular) y los fragmentos de poliestireno de bajo peso molecular, procedentes del bloque de copolímero, son solubles en etanol, mientras que el poliestireno de alto peso molecular, no atacado, procedente de los bloques de homopolímero de estireno, es insoluble en etanol. Así, es posible realizar la separación de un poliestireno de alto peso molecular que constituye los bloques de homopolímero del copolímero de bloque.

10 Aproximadamente 0,5 g del polímero preparado como se ha descrito anteriormente se cortaron en trozos pequeños, se pesaron, y se cargaron en un recipiente de 125 ml. Después se cargaron en el recipiente 45 g de p-diclorobenceno, y se calentó el recipiente a 130°C. El recipiente se mantuvo a
15 esta temperatura hasta que se disolvió el polímero presente. Después se enfrió la solución a 85°C, y se añadieron a la solución 8,4 ml de la solución acuosa de hidroperóxido de terc-butilo al 71,3% en peso. A continuación se cargó en el contenido el recipiente 1 ml de tetróxido de osmio 0,003 molar en
20 tolueno, y la solución resultante se calentó a 115°C durante 10 min. Después se enfrió la solución a 55°C, se añadieron a continuación 20 ml de tolueno, y la solución se vertió lentamente en 250 ml de etanol que contenía unas pocas gotas de ácido sulfúrico concentrado. El poliestireno se separó de la
25 solución por coagulación. El polímero se recuperó y secó. El tanto por ciento en peso de poliestireno recuperado es una medida de la cantidad de estireno contenido en el bloque de homopolímero.

30 Se preparó un caucho SBR tipo 1609 (caucho de butadieno, estireno polimerizado en emulsión), según la receta

307428



expuesta en la norma ASTM D-1419-61f. El caucho SBR y el caucho de butadieno/estireno de bloque, polimerizado en solución, se mezclaron y elaboraron según las siguientes recetas, expuestas en la Tabla I.

5

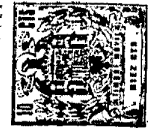
TABLA I

		Partes en peso			
		<u>Experiencia 1</u>	<u>Experiencia 2</u>	<u>Experiencia 3</u>	<u>Experiencia 4</u>
10	Copolímero SBR	100	90	80	70
	Copolímero de bloque	0	10	20	30
	Negro de humo	40	40	40	40
	Aceite aromático	7,5	8,5	10	11,5
	Oxido de cinc	3	3	3	3
	Acido esteárico	2	2	2	2
15	BLE 25 (a)	1	1	1	1
	Santoflex AW (b)	1,5	1,5	1,5	1,5
	Azufre	1,75	1,75	1,75	1,75
	Santocure (c)	1,10	1,10	1,10	1,10

Los datos de tratamiento obtenidos para las respectivas experiencias de la Tabla I se ilustran a continuación, en la Tabla II.

TABLA II

		<u>Experiencia 1</u>	<u>Experiencia 2</u>	<u>Experiencia 3</u>	<u>Experiencia 4</u>
25	ML-4 elaborado, 100°C (d)	52	45	43	40
	Carbonización a 137,8°C, min (e)	19,2	20,0	20,4	22,8
	Encogimiento en amasado, %, (f)	40,3	38,7	37,7	31,7
30	Temperatura final de la mezcla, °C	135	135	126,7	122,2



- (a) Producto de reacción, a alta temperatura, de 2,2,4-trifenilamina y acetona.
- (b) 6-etoxi-1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinolina.
- (c) N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida.
- (d) ASTM D-1646-61, viscosímetro Mooney, rotor grande, 4 min.
- (e) ASTM D-1641-61, viscosímetro Mooney, rotor grande. La carbonización es el tiempo, en min, necesario para una elevación de 5 puntos por encima del valor mooney mínimo.
- 5 (f) Tanto por ciento de disminución de longitud amasada, durante una exposición de 2 horas a 100°C, de una muestra de 19 mm de anchura y 480 mm de longitud, separada del rodillo frontal de una amasadora de 152 mm.

Las calidades convenientes del copolímero de bloque como ayuda para el tratamiento están indicadas por el

10 valor mooney disminuído, tiempo de carbonización aumentado, y temperaturas finales de mezclado en Lanbury más bajas, en las composiciones elastoméricas de la presente invención. El encogimiento reducido en amasadora, indica características de extrusión mejoradas, y que se trata de una partida suave

15 para calandrado.

Ejemplo 2

Se preparó, de la misma forma que en el Ejemplo 1, un caucho de butadieno/estireno de bloque, polimerizado en

20 solución, y se preparó un caucho SER tipo 1503 (polimerizado en emulsión) según la receta expuesta en la norma ASTM D-1419-61T. Estos dos cauchos se mezclaron y elaboraron en las siguientes recetas, que se ilustran en la Tabla III.

307428



TABLA III

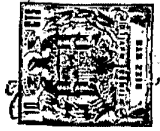
		Partes en peso						
		Expe- rien- cia 5	Expe- rien- cia 6	Expe- rien- cia 7	Expe- rien- cia 8	Expe- rien- cia 9	Expe- rien- cia 10	Expe- rien- cia 11
5	Copolímero SBR	100	95	90	85	75	50	0
	Copolímero de bloque	0	5	10	15	25	50	100
	Arcilla	100	100	100	100	100	100	100
	Oxido de cinc	10	10	10	10	10	10	10
	Carbonato cálcico	50	50	50	50	50	50	50
	Cumar MH-2 1/2 (a)	15	15	15	15	15	15	15
	Acido esteárico	2	2	2	2	2	2	2
10	Agerite Stalite (b)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	Azufre	2	2	2	2	2	2	2
	Altax (c)	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
	Methyl Zimate (d)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Estas mezclas, que se prepararon como partidas para
 15 aislamientos, mostraron las mismas características convenientes de tratamiento que las mezclas del Ejemplo 1, y también mostraron las siguientes resistencia a la tracción y alargamiento, convenientes e insperadas:

TABLA IV

20

		30 min de curado a 152,8°C						
		Expe- rien- cia 5	Expe- rien- cia 6	Expe- rien- cia 7	Expe- rien- cia 8	Expe- rien- cia 9	Expe- rien- cia 10	Expe- rien- cia 11
25	Resistencia a la tracción, kg/cm ² (e)	104	94	103,5	98,7	104	101	63
	Alargamiento, % (e)	840	810	830	820	840	820	405
		Envejecido en estufa, 24 horas a 100°C						
	Resistencia a la tracción, kg/cm ² (e)	98	102	113	92,8	109	101,5	89,5
	Alargamiento, % (e)	650	670	660	615	645	600	450



- (a) Resina de cumarona/indeno.
- (b) Mezcla de mono- y dioctildifenilaminas.
- (c) Disulfuro de 2,2'-dibenzotiazilo.
- (d) Dimetilditiocarbamato de cinc.
- (d) ASTM D-412-61T. Máquina de tracción Scott. 26,7°C.

5 La resistencia a la tracción y alargamiento, tanto de la mezcla curada como de la envejecida en estufa, son considerablemente mayores que lo que podría esperarse por las mismas propiedades de los copolímeros originales.

Ejemplo 3

10 De la misma forma que en el Ejemplo 1, se preparó un caucho de butadieno/estireno de bloque, polimerizado en solución, que tenía un ML-4, a 100°C, igual a 120.

Se preparó, según la receta siguiente, un caucho de polibutadieno que tenía un ML-4, a 100°C, igual a 45, y
15 un contenido en cis-poli-butadieno aproximadamente igual a 87%:

		<u>Partes en peso</u>
	1,3-butadieno	100
	Tolueno	1200
	Triisobutilaluminio	0,50
20	Tetraóxido de titanio	0,14
	Tetracloruro de titanio	0,048

La reacción se inició a una temperatura de -9,4°C, y después se controló a 4,4°C. Al final del período de reacción de 3 horas, la conversión fué aproximadamente igual a 88%.

25 La reacción se terminó rápidamente con 2 partes, por cada 100 partes de caucho (p%), de una resina pálida desproporcionada, estable al calor y a la luz, y se añadieron, como antioxidante, 0,5 p% de 2,2'-metilén-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol). Después, para eliminar el disolvente, se sometió el polímero a separación con vapor de agua, y las mi -
30

307428



gas se lavaron con agua y se secaron.

Se preparó un caucho SBR tipo 1712 según la receta expuesta en la norma ASTM D-1419-61T. A partir de estos tres cauchos se prepararon partidas de material para fabricar bandas de rodadura, empleando las siguientes recetas:

TABLA V

		Partes en peso			
		Experien- cia 12	Experien- cia 13	Experien- cia 14	Experien- cia 15
10	Cis-polibutadieno	50	50	100	0
	Copolímero de bloque	50	0	0	0
	SBR 1712	0	68,75	0	137,5
	Negro de humo	68(a)	68(a)	85(b)	68(a)
	Aceite aromático	40	20,27	40	2
	Oxido de cinc	3	3	3	3
	Acido esteárico	2	2	2	2
15	Santoflex AW (c)	0	3		0
	Wingstay 100 (d)	1	1		1
	BLE 25 (e)	3	0		3
	Flexamine (f)	0	0	1	0
	Resina 731D (g)	0	0	5	0
	Cera de parafina	3	3	0	3
20	Azufre	2	2	2,25	2
	NOBS especial (h)	1,2	1,2	1,4	0
	Santocure (i)	0	0	0	1,2

(a) Negro de humo de horno, de superabrasión intermedia.

(b) Negro de humo de horno, de alta abrasión.

(c) 6-etoxi-1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinolina.

(d) Diaril-p-fenilendiamina.

(e) Producto de reacción, a alta temperatura, de difenilamina y acetona.

(f) Mezcla física de un producto complejo de reacción diarilamina/cetona (65%) y N,N'-difenil-p-fenilendiamina (35%).

(g) Resina pálida desproporcionada, estable al calor y a la luz

(h) N-oxidietilén-2-benzotiazil sulfenamida.

(i) N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida.



Cuatro cubiertas de neumático para vehículos de pasajeros, de 8,50 x 14, con bandas de rodadura nuevas, preparadas con cada una de las partidas de material de las experiencias 12, 13, 14 y 15, se ensayaron en carretera durante: 19.300 km, bajo las siguientes condiciones:

Carga por neumático, kg	540
Velocidad, km/hora	96,5
Presión de aire, kg/cm ² man.	1,82

Las clasificaciones de abrasión se determinaron a 19.300 km, por medida de la profundidad residual media de la banda de rodadura, y calculando la cantidad de banda de rodadura desgastada durante el ensayo. Se obtuvieron los siguientes resultados:

<u>Partida</u>	<u>Clasificación de abrasión</u>
15 Cis-polibutadieno/copolímero de bloque (experiencia 12)	207
Cis-polibutadieno/SBR 1712 (experiencia 13)	115
Cis-polibutadieno (experiencia 14)	134
SBR 1712 (experiencia 15)	100

Los datos anteriores ilustran claramente que el comportamiento en carretera del caucho de cis-polibutadieno se mejora, desde una clasificación relativa de 134 hasta una clasificación relativa de 207, mezclando con caucho de butadieno/estireno de bloque, polimerizado en solución; mientras que se disminuye hasta una clasificación relativa de 115 mezclando con SBR 1712.

Se pueden hacer o seguir diversas modificaciones en la presente invención, a la vista de lo que antecede, sin separarse del espíritu o ámbito de la misma.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, con fecha 3 de Enero de 1964, bajo el N° 335.652, se acoge a los beneficios del

307428

220



artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

5

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

10

1.- Procedimiento que comprende mezclar, en una zona de mezclado, un copolímero de butadieno/estireno de bloque, producido por polimerización en solución, con por lo menos un material seleccionado del grupo que consta de cauchos de polibutadieno preparados por polimerización en solución; cauchos de polibutadieno producidos en emulsión; cauchos de polímero de butadieno/estireno al azar, obtenidos en emulsión; cauchos de polímero de butadieno/estireno al azar, polimerizados en solución; caucho natural; y caucho de cis-poliisopreno; y recuperar de dicha zona de mezclado una composición elastomérica mezclada, teniendo dicha composición elastomérica una concentración de copolímero de butadieno/estireno de bloque comprendida entre 5 y 75% en peso de dicha composición elastomérica.

15

20

25

2.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado por el hecho de que dicho material es cis-polibutadieno.

3.- Procedimiento según el punto 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que el copolímero de butadieno/estireno de bloque contiene de 10 a 50 partes en peso de estireno por cada 100 partes de monómero total.

30

307428



4.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado por el hecho de que dicho material es un copolímero de butadieno/estireno al azar, obtenido en emulsión.

5.- Procedimiento de preparación de composiciones elastoméricas.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

La presente memoria consta de dieciseis hojas, escritas a máquina por una sola cara.

15

Madrid, 22 DIC. 1964

Aberto de Eizola
[Handwritten signature]

PPR. *[Handwritten initials]*