



313678



copolímeros similares al caucho, utilizando como catalizadores compuestos de organolitio. Así, pueden producirse elastómeros muy deseables por medio de la polimerización de 1,3-butadieno en un sistema totalmente hidrocarbonado.

5

Se sabe también producir copolímeros al azar de 1,3-butadieno y estireno por polimerización en presencia de compuestos de organolitio en un sistema fundamentalmente hidrocarbonado que contiene proporciones pequeñas de compuestos orgánicos polares, tales como éteres, tioéteres y aminas terciarias.

10

Esta invención crea una mezcla elastomérica mejorada, adecuada para la producción de bandas de rodadura de neumáticos que tienen alta resistencia al patinamiento y alta resistencia a la abrasión durante su uso en cubiertas de neumáticos para automóviles.

15

El dibujo anejo es un diagrama de flujo del procedimiento que ilustra la producción de una realización de nuestra invención.

20

Según esta invención, se crea una composición de materia mejorada similar al caucho y vulcanizable por azufre, que comprende una mezcla de lo siguiente: (A) de 15 a 60 partes en peso de un homopolímero similar al caucho, de 1,3-butadieno, preparado por polimerización en presencia de un catalizador de organolitio en un medio hidrocarbonado desprovisto de disolventes polares; y (B) de 85 a 40 partes en peso, respectivamente, de un copolímero al azar similar al caucho, de 1,3-butadieno y estireno, preparado por copolimerización de una proporción principal de butadieno y una proporción inferior de estireno, en presencia de un compuesto de organolitio y una mezcla líquida diluyente que contiene de

25

30



313678

0'005 a 50 por ciento en peso, basado en el peso de dicha mezcla disolvente, de un compuesto orgánico polar seleccionado del grupo que consta de éteres, tioéteres y aminas terciarias, siendo el resto de dicha mezcla disolvente un hidrocarburo que es líquido e inerte bajo las condiciones de reacción, y que está seleccionado del grupo que consta de hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos.

En una realización frecuentemente preferida de nuestra invención, la mezcla de polímero comprende de 18 a 50 partes en peso de componente A y de 82 a 50 partes en peso de componente B, respectivamente.

Los componentes individuales de nuestra nueva mezcla elastomérica y el método para producir estos componentes individuales, no constituyen partes de nuestra invención.

El homopolímero de 1,3-butadieno similar al caucho utilizado según esta invención y que anteriormente se ha denominado componente A, puede formarse polimerizando 1,3-butadieno en presencia de un compuesto de organolitio en un sistema totalmente hidrocarbonado, sustancialmente desprovisto de oxígeno y sus compuestos. La polimerización tiene lugar en presencia de un diluyente líquido que puede seleccionarse adecuadamente del grupo que consta de hidrocarburos parafínicos, cicloparafínicos y aromáticos líquidos. Ejemplos de diluyentes adecuados son el n-hexano, ciclohexano, tolueno, los xilenos, n-octano, isopentano, metilciclohexano y los dimetilciclohexanos. La polimerización se realiza de modo adecuado a una temperatura en el intervalo de 50 a 120°C. Sin embargo, pueden utilizarse temperaturas por fuera de este intervalo. Los polibutadienos producidos de esta manera muestran generalmente la desventaja de la fluidez en frío. Esta

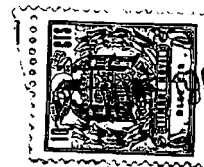
313678



propiedad puede reducirse al mínimo por incorporación a la mezcla de reacción de desde 0,02 a 1,0 partes en peso de un hidrocarburo polivinil aromático por cada cien partes en peso de butadieno introducido. Los hidrocarburos divinil aromáticos adecuados para este fin incluyen los divinilbencenos, los divinil naftalenos, los divinil antracenos, 1,2,4-trivinilbenceno, 2,4-divinilbifenil y 1,5,6-trivinil-3,7-dietil naftaleno. Teniendo en cuenta la disponibilidad, se prefiere generalmente el divinilbenceno comercial. El polibutadieno producido de esta manera tiene usualmente una plasticidad Mooney (ML-4) dentro del intervalo de 40-150. El análisis por espectrometría infrarroja indica un contenido en cis-1,4 de 40 a 45 por ciento en peso, un contenido en trans-1,4 de 25 a 35 por ciento, y un contenido en vinil (1,2) de aproximadamente 25 a 35 por ciento. Pueden encontrarse detalles adicionales de este procedimiento de polimerización por referencia a la Patente N<sup>o</sup> 289.967, concedida el 31 de Octubre de 1963. Los elástomeros de este tipo pueden componerse para formar bandas de rodadura de neumáticos que tienen una excelente resistencia a la abrasión. No obstante, son algo difíciles de tratar en un equipo convencional, y tienen menor resistencia al patinamiento de lo que ordinariamente se desea.

El componente B según esta invención es un copolímero de 1,3-butadieno y estireno en el que las unidades de estireno están distribuidas al azar a lo largo de la cadena carbonada. Este copolímero puede producirse por copolimerización de una proporción principal de 1,3-butadieno y una proporción inferior de estireno, en presencia de un catalizador de organolitio, a una temperatura en el inter-

313678

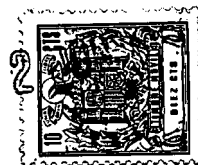


5  
10  
15  
20  
25  
30

valo de  $-20^{\circ}$  a  $113^{\circ}\text{C}$ . Esta copolimerización se lleva a cabo en presencia de una mezcla diluyente que comprende un hidrocarburo inerte del tipo descrito en relación con la producción del componente A, y desde aproximadamente 0,005 a 50 por ciento en peso, con relación a la mezcla total disolvente, de un compuesto orgánico polar seleccionado del grupo que consta de éteres, tioéteres y aminas terciarias. La presencia del compuesto polar asegura el que se obtenga la distribución al azar de las unidades de estireno en el copolímero. En un sistema puramente hidrocarbonado se obtiene un tipo diferente de polímero, esto es, un copolímero de bloque. Los compuestos polares adecuados incluyen éteres tales como el dietiléter, difeniléter y tetrahidrofurano; tioéteres tales como el disulfuro de dietilo y el sulfuro de di-n-butilo; y aminas terciarias tales como la tri-n-propil amina, trietilamina, anilina y piridina. Frecuentemente se prefiere el tetrahidrofurano. La cantidad utilizada de tetrahidrofurano está preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 0,2 por ciento en peso de la mezcla total de reacción. El copolímero al azar así producido tiene usualmente una plasticidad Mooney (ML-4) en el intervalo de 50 a 60. Pueden averiguarse detalles adicionales del copolímero al azar y de su producción por referencia a la Patente de los Estados Unidos N<sup>o</sup> 2.975.160. Estos copolímeros pueden componerse para formar bandas de rodadura de neumáticos que tienen excelente resistencia al patinamiento y buena resistencia a la abrasión. Pueden tratarse fácilmente en un equipo convencional.

El catalizador organometálico utilizado para producir los componentes de esta invención, se representa por medio de la fórmula  $\text{RLi}_x$ , en la que R es un radical de hidro-

313678



carburo seleccionado del grupo que consta de radicales ali-  
fáticos, cicloalifáticos y aromáticos, y x es un número en-  
tero dentro del intervalo de 1 a 4. El radical orgánico  
R contiene usualmente de 1 a 20 átomos de carbono. Ejemplos  
5 específicos de compuestos orgánicos adecuados son el metil-  
litio, n-butil-litio, fenil-litio, naftil-litio, dilitiome-  
tano, 1,4-dilitiociclohexano, 1,5-dilitioantraceno, y 1,5-  
dilitionaftaleno. En la Patente U.S. 2.975.160 se enumeran  
ejemplos adicionales de compuestos adecuados de litio.

10 La mezcla según esta invención puede producirse  
se por métodos muy conocidos en la técnica para este fin. Así,  
los polímeros pueden producirse y mezclarse individualmente  
con anterioridad a la recogida de la mezcla de polímero en  
forma disgregada antes del embalaje y empaquetado. Otro  
15 método es el mezclado directo de los polímeros individuales  
(sólidos) en un mezclador Banbury o en una amasadora. Un  
método altamente ventajoso de producir estas mezclas se ilus-  
tra en relación con el dibujo anejo.

20 En el procedimiento ilustrado en el dibujo,  
el 1,3-butadieno entra en el sistema a través de la entrada  
2, y se hace pasar a través de la conducción 3 a la zona de  
polimerización 12, y a través de la conducción 4 a la zona  
de copolimerización 13. En el sistema entra hexano normal  
(diluyente) a través de la entrada 5, y se hace pasar a tra-  
25 vés de las conducciones 6 y 3 a la zona de polimerización  
12, y a través de las conducciones 7 y 4, a la zona de copo-  
limerización 13. Al sistema entra butil-litio normal por  
la entrada 8, y se hace pasar a la zona de polimerización  
12. La zona de polimerización incluye un dispositivo de  
30 reacción de uno de los tipos conocidos en la técnica, que

313678



de modo adecuado es un recipiente a presión provisto de un agitador. La zona de polimerización 12 se mantiene de modo adecuado dentro del intervalo de 50 a 120°C. El efluente de la zona de polimerización 12 se hace pasar a través de la conducción 16. A través de la entrada 17 se añade un inactiva  
5 dor, por ejemplo un ácido graso superior de cadena larga, tales como esteárico o palmítico o mezclas de estos ácidos grasos superiores, para finalizar la polimerización.

Además del butadieno y el hexano normal que  
10 se suministran a la zona de copolimerización 13, se suministra tetrahidrofurano a través de la entrada 9 y estireno a través de la entrada 10, así como también butil-litio normal a través de la entrada 11. La zona de copolimerización 13 puede incluir equipo del mismo tipo que la zona de poli-  
15 merización 12. La zona 13 se mantiene a una temperatura en el intervalo de -20° a 113°C., y, en algunos casos, hasta 121°C. La presión, tanto en la zona de polimerización 12 como en la zona de copolimerización 13, solamente necesita ser suficiente para mantener los componentes en fase líquida  
20 predominantemente. El efluente de la zona de copolimerización 13 se hace pasar a través de la conducción 18. A través de la entrada 19 se añade un inactivador, tal como se ha descrito anteriormente, para finalizar la reacción de copo-  
25 limerización. Los materiales que salen de las zonas de polimerización 12 y 13 se mezcla y se hace pasar, a través de la conducción 20, a la zona de recogida 21. Puesto que tanto el polibutadieno como el copolímero de butadieno-estireno están todavía en disolución en la conducción 20, se obtiene  
30 así una mezcla completa e íntima. Además, el proceso de recogida se simplifica tratando el material efluente combinado

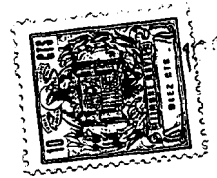
313678



5 en una zona común de recogida. La zona de recogida 21 no  
forma, por sí misma, parte de esta invención. Usualmente  
incluye una serie de columnas de destilación fraccionada  
y un extractor a vapor de agua que vaporiza todos los com-  
ponentes de la mezcla de reacción excepto la mezcla poli-  
mérica. Por la salida 22 se recoge tetrahidrofurano, a  
través de la salida 23, n-hexano, butadieno sin reaccionar  
a través de la conducción 24 y estireno sin reaccionar a  
través de la conducción 25. Normalmente se obtienen con-  
versiones altas de butadieno y estireno. Las trazas de  
10 butadieno y estireno que no han reaccionado se reciclan en  
hexano recuperado después de la purificación. Estos materia-  
les pueden reciclarse tras procedimientos adecuados de puri-  
ficación que por sí mismos no son objeto de la presente in-  
15 vención. La mezcla de polímero de acuerdo con esta invención  
se recoge a través de la conducción 26, y puede tratarse por  
amasado en vacío o de otra manera, para eliminar cualquier  
traza de agua o de los otros materiales relativamente volá-  
tiles anteriormente descritos. Son adecuados los procedimien-  
20 tos convencionales de acabado conocidos en la técnica del  
caucho sintético.

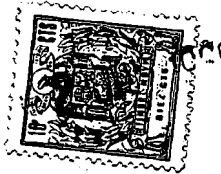
En realizaciones específicas de esta invención,  
se hicieron mezclas de copolímeros al azar y polibutadienos y  
se incorporaron en recetas de bandas de soldadura de neumáti-  
25 cos, utilizadas para formar la banda de rodadura en neumáti-  
cos de automóviles de turismo, y se probaron en ensayos  
reales en carretera para determinar la resistencia a la abra-  
sión. Los resultados se exponen en la tabla siguiente, en  
comparación con componentes individuales de las mezclas y  
30 con un copolímero de butadieno-estireno (SBR 1712) producido

313678



por polimerización en emulsión y utilizado ampliamente en la producción de neumáticos para automóviles de turismo. A la composición últimamente mencionada se le asignó un valor de abrasión de 100 para fines de referencia. Las proporciones son en partes en peso.

5



313678

Copolímero P 56 ML-4	65	25	108
R 120 ML-4 Copolímero	75	50	108
S 70/30 56 ML-4 Copolímero/46 ML-4 Polibutadieno	67	30	126
T 70/30 120 ML-4 Copolímero/46 ML-4 Polibutadieno	75	50	120
U 70/15/15 56 ML-4 Copolímero/46 ML-4 Polibutadieno/Caucho natural	64	24	115
Z 70/15/15 56 ML-4 Copolímero/46 ML-4 Polibutadieno/SBR 1712	67	30	113
X 70/30 56 ML-4 Copolímero/SBR 1712	67	30	105
Y SBR 1712	70	40	100
M 46 ML-4 Polibutadieno	50	10	124

\*Negro de humo ISAF

\*\*Un aceite hidrocarbonado comercial, altamente aromático, utilizado como plastificante y extensor para caucho

\*\*\*Se preparan 4 bandas de rodadura de neumáticos para turismo, de 8,50 x 14, y se ensayaron en carretera (normalmente durante 19320 KMS.) bajo las siguientes condiciones:

Philblack I\*, Philrich 5\*\*, Indices de  
p.p.c. p.p.c. abrasión\*\*\*

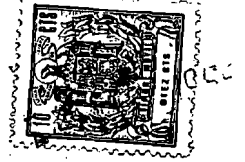


313678

Carga por neumático, Kg.	535
Velocidad, Km/h	96,6
Presión de inflado,	
Kg/cm <sup>2</sup> manométricos	1,82

Los índices de abrasión se determinan midiendo la profundidad residual media de la banda de rodadura y calculando la banda desgastada durante el ensayo. Los valores dados son valores medios para los cuatro neumáticos ensayados. Se utilizaron neumáticos con bandas de rodadura de SBR-1712 como base de comparación, es decir, se clasificaron arbitrariamente como 100.

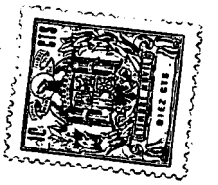
313678



5 Los datos precedentes muestran claramente la resistencia a la abrasión inesperadamente alta de las mezclas según esta invención. Además, las características de tratamiento de las mezclas se acercan a la de los copolímeros. Aún más, la resistencia al patinamiento de las bandas de rodadura preparadas a partir de las mezclas está próxima a la del copolímero utilizado para preparar la mezcla. Los índices de abrasión se basaron en ensayos en carretera de neumáticos 8,50 x 14 para automóviles de turismo ensayados en una distancia de 25.760 kilómetros.

10

La tabla siguiente muestra las recetas reales empleadas para producir las bandas de rodadura de neumáticos previamente descritas.



3-3678

	<u>M</u>	<u>P</u>	<u>R</u>	<u>S</u>	<u>T</u>	<u>U</u>	<u>Z</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>
Copolímero 56 ML		100	-	70	-	70	-	70	-
Copolímero 50 ML		-	-	-	-	-	70	-	-
Copolímero 120 ML		-	150	-	59,43	-	-	-	-
Copolímero 120 ML		-	-	-	50,73	-	-	-	-
Polibutadieno 46 ML	100	-	-	30	30	15	15	-	-
Hoja ahumada <sup>c</sup> #1	-	-	-	-	-	15	-	-	-
Philprene 1712 <sup>d</sup>	-	-	-	-	-	-	20.625	41,25	137,5
Philblack I#6	50	65	75	67	75	64	67	67	70
Oxido de Cinz	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Acido esteárico	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Wingstay 100	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Santorflex AW	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Cera de parafina	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Philrich 5	10	25	-	30	9,84	24	24.375	18,75	2,5
Azufre	2,0	2,0	2,2	2,0	2,2	2,0	2,0	2,0	2,0
NOBS Especial	1,1	1,2	1,3	1,2	1,3	1,1	1,2	1,2	1,2

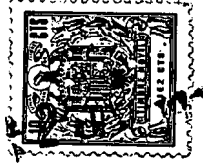
1  
1  
1



313678

	<u>M</u>	<u>P</u>	<u>R</u>	<u>S</u>	<u>T</u>	<u>U</u>	<u>Z</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>
Polímeros	Polibuta- diene 46 ML-4	Copolímero 56 ML-4	Copolíme- ro 120 ML-4	Copolíme- ro/polibu- tadieno 56 ML-4	Copolíme- ro/polibuta- diene 120 ML-4	Copolí- mero/po- libuta- diene/cau- ral 56 ML-4	Copolí- mero/po- libuta- diene- no/1712 56 ML-4	Copolí- mero/1712	SBR 1712
Relación de polímeros	100	100	70/30	70/30	70/15/15	70/15/15	70/30	100	
Aceite total partes por ciento	25	50	30	50	24	30	30	40	

313678



De lo anterior, quedará entendido por los expertos en la técnica que en nuestras mezclas pueden incorporarse otros elastómeros, como se muestra en las realizaciones específicas anteriores. Elastómeros adecuados para este objeto son el caucho natural y varios copolímeros de estireno-butadieno similares al caucho. Estos se incorporan generalmente en cantidades aproximadamente iguales a la cantidad de polibutadieno en la mezcla. Estará claro además, para los expertos en la técnica, que las mezclas pueden contener los ingredientes usuales de composición para la producción de bandas de rodadura de neumáticos, tales como aceleradores, antioxidantes, agentes vulcanizantes, pigmentos (por ej. negro de humo), aceites plastificantes y extendedores y otros materiales comúnmente utilizados en la técnica de las composiciones de bandas de rodadura para neumáticos.

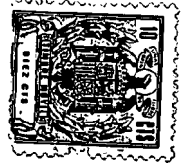
Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el día 12 de junio de 1964, bajo el núm. 374.782, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

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

1.- Un procedimiento de preparar una composición vulcanizable por azufre similar al caucho, que compren

3 13 678



5 de (a) de 15 a 60 partes en peso de un homopolímero similar al caucho, de 1,3-butadieno, preparado por polimerización en presencia de un catalizador de organolitio en un medio hidrocarbonado desprovisto de disolventes polares; y (b) de 85 a 40 partes en peso, respectivamente, de un copolímero al azar, similar al caucho, de 1,3-butadieno y estireno, preparado por copolimerización de una proporción principal de butadieno y una proporción inferior de estireno, en presencia de un compuesto de organolitio y de una mezcla diluyente líquida que  
10 contiene de 0,005 a 50 por ciento en peso, con respecto al peso de dicha mezcla disolvente, de un compuesto orgánico polar seleccionado del grupo que consta de éteres, tioéteres y aminas terciarias, siendo el resto de dicha mezcla disolvente un hidrocarburo seleccionado del grupo que consta de  
15 hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos.

2.- Un procedimiento según el punto 1 que comprende de 18 a 50 partes en peso de dicho homopolímero y 82 a 50 partes en peso, respectivamente, de dicho copolímero.

3.- Un procedimiento según se reivindica en  
20 los puntos 1 ó 2, en el que el homopolímero ha sido producido con n-butil litio como catalizador, en presencia de n-hexano como diluyente, a una temperatura en el intervalo de 50 a 120°C., y en presencia de desde 0,02 a 1,0 por ciento en peso de un compuesto polivinil aromático, con respecto al  
25 peso de butadieno cargado, teniendo dicho homopolímero una plasticidad Mooney (ML-4) en el intervalo de 40 a 150, un contenido en cis 1,4 dentro del intervalo de 40 a 45 por ciento, un contenido en trans-1,4 dentro del intervalo de 25 a 35 por ciento en peso, y un contenido en vinilo en el  
30 intervalo de 25 a 35 por ciento.

3 13 678



5 4.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos precedentes, en el que dicho copolímero ha sido producido en presencia de n-hexano como diluyente, y de 0,05 a 0,2 por ciento en peso, con respecto a la mezcla total de reacción, de tetrahidrofurano, teniendo dicho copolímero una plasticidad Mooney (ML-4) en el intervalo de 50 a 60.

10 5.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos precedentes, en el que dicha mezcla comprende además un tercer elastómero seleccionado del grupo que consta de caucho natural y de copolímero butadieno-estireno producido por polimerización en emulsión, estando presente dicho tercer copolímero en una cantidad aproximadamente igual a la de dicho homopolímero.

15 6.- Un procedimiento de preparar una composición vulcanizable por azufre similar al caucho.

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

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

Madrid,

2 JUN 1965

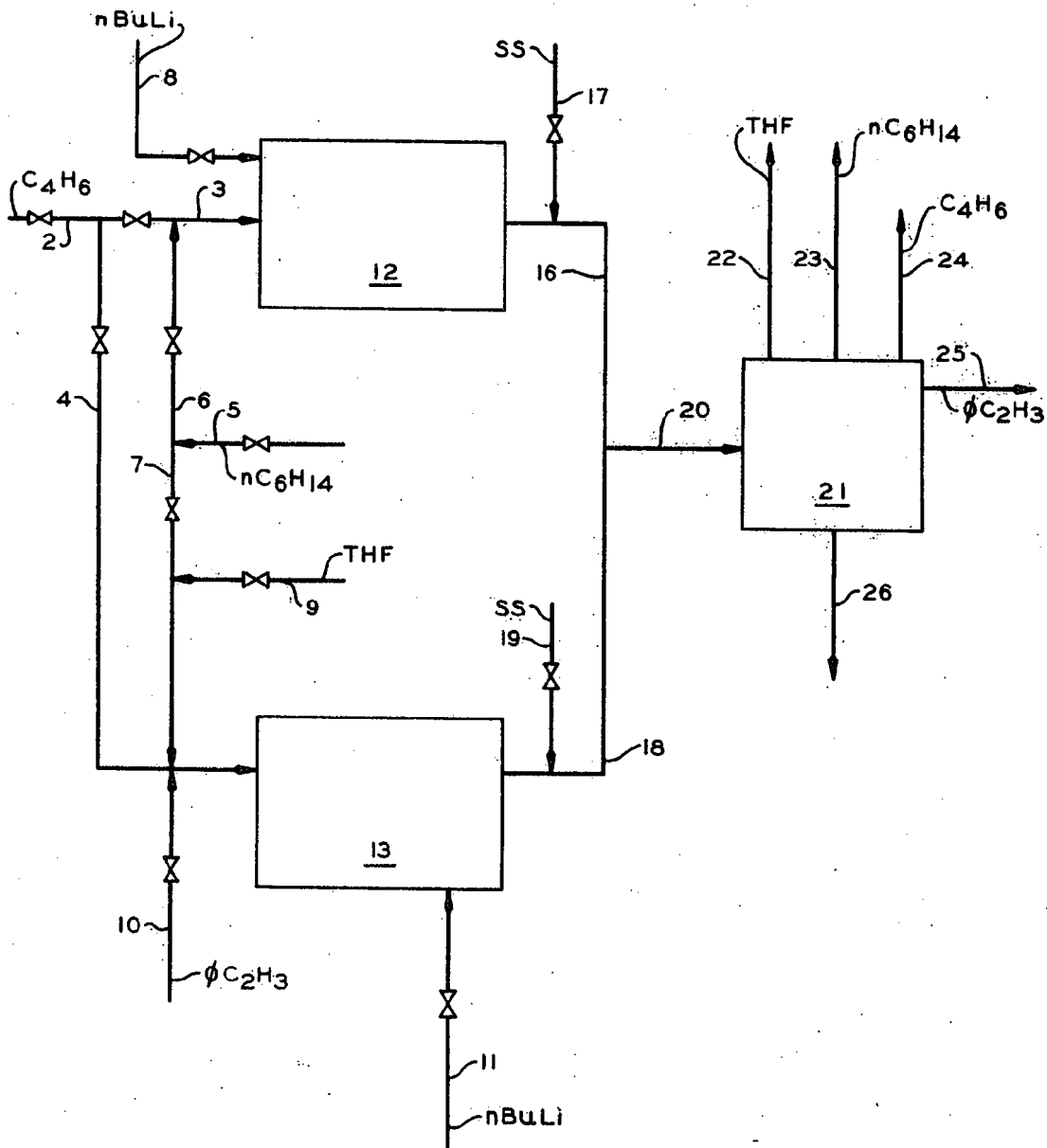
P.A.

Alberto de Ezabura  
Por firma

M. Cas

ESCALA VARIABLE

3100/8



Alberto de Escobedo  
P. de Escobedo