



P.- 31.391

1776 S/H JS

- 6 ABR 1966

323404

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 22 de febrero de 1.966

con el número 323.404

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de STAMICARBON N.V., entidad holandesa, establecida en van der Maesenstraat 2, Heerlen, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIMEROS CAUCHOIDES, EXTENDIDOS CON ACEITE, DERIVADOS DE UNA MONOCOLEFINA AL MENOS"

---

Este invento se refiere a un procedimiento para la preparación de polímeros cauchoides o elastómeros extendidos con aceite derivados de una o más mono-olefinas, incluyendo homopolímeros o copolímeros de una o más mono-olefinas con, por ejemplo, diolefinas.

Es conocido que la capacidad de tratamiento de los polímeros cauchoides derivados de una o más mono-olefinas puede ser aumentada incorporando aceite en los polímeros. Con polímeros vulcanizables, por ejemplo, la vulcanización de los polímeros rinde productos cuyos propiedades son superiores a



las del producto obtenido por vulcanización de un polímero con la misma viscosidad Mooney al que no se ha incorporado aceite. La sustitución de parte del polímero relativamente caro por aceite dará también como resultado una considerable disminución del precio de coste. Los polímeros a mezclar con aceite poseen generalmente una viscosidad Mooney de al menos 40, ya que de otra manera las propiedades mecánicas de los polímeros después de mezclar serían insatisfactorias.

5  
10 Sin embargo, es difícil, distribuir aceite por todo el polímero cauchoide aislado de la mezcla de polimerización, ya que a diferencia de otros polímeros cauchoides, los polímeros derivados de mono-olefinas, en particular los que tienen una viscosidad Mooney por encima de 100, poseen solamente una capacidad muy pequeña de absorción de aceite.

15 Se ha propuesto añadir el aceite a una solución del polímero cauchoide obtenida en la polimerización; aunque el aceite puede ser añadido a la solución sin dificultad (véase patente USA 2.899.401, columna 2, líneas 9 a 12) existe una desventaja en el hecho de que el equipo para tratar el polímero, incluyendo el evaporador, debe ser suficientemente  
20 grande para acomodarse con el aumento en volumen de la solución debido a la adición de aceite al mismo. Otra desventaja es que, debido al efecto emulsificador del aceite, es difícil alcanzar una separación entre la solución de polímero y una fase acuosas, tal como se requiere para separar los componentes de catalizador desde la solución de polímero. Una nueva desventaja es que si, debido a irregularidades que tienen lugar durante la polimerización, se obtiene un polímero con una viscosidad Mooney variable, será imposible añadir inmediatamente la cantidad correcta de aceite (que depende de la visco  
25  
30



sidad Mooney del polímero), a la solución de polímero, ya que la viscosidad Mooney se determina sobre el polímero seco aislado. Por ésto, no es una cuestión simple obtener un producto final de calidad uniforme.

5                   Se ha encontrado ahora que el poder absorbente de aceite del polímero cauchoide es aumentado hasta un alto grado, con lo que el aceite es fácilmente distribuido por todo el polímero, si se incorpora en el polímero al menos 0,5% en peso de agua. Este efecto es particularmente sorprendente ya  
10 que no era de esperar que el agua, que es inmisible con el aceite, aumentase el poder absorbente de aceite del polímero y es causado posiblemente por la formación de una emulsión de aceite y agua capaz de penetrar profundamente en el polímero que contiene agua, sirviendo el agua como vehículo para el  
15 aceite y distribuyendo así homogéneamente el aceite en todo el polímero.

                  Por ésto el invento consiste en un procedimiento para preparar polímeros cauchoides extendidos con aceite derivados de al menos una mono-olefina, que comprende incorporar  
20 al menos 0,5% en peso de agua, referido a dicho polímero, en dicho polímero, e incorporar aceite en el polímero que contiene agua.

                  Preferiblemente, el contenido en agua del polímero cauchoide deberá ser al menos de 4% en peso, a causa de que  
25 el aceite puede ser incorporado en él más rápidamente y fácilmente si está presente una mayor cantidad de agua. Se prefiere particularmente un contenido en agua entre 7 y 20% en peso, a causa de que un polímero que tiene tal contenido en agua puede ser fácilmente obtenido por los métodos acostumbrados  
30 para tratar la mezcla de polimerización que contiene el

323404

- 6 ABR



5 polímero, por ejemplo, exprimiendo el grumo de polímero, obtenido por puesta en contacto de la mezcla de polimerización en la forma de una solución, con agua a una temperatura elevada. La presencia de cantidades de agua de más de 60% en peso no ha de ser recomendada en general a causa de posibles dificultades de corrosión en la instalación de mezcla, y también a causa de que la subsiguiente retirada de la gran cantidad de agua presente, por ejemplo de por evaporación, resultaría antieconómica.

10 El polímero es obtenido normalmente polimerizando los monómeros en un agente dispersante inerte con la ayuda de un catalizador de polimerización, por ejemplo un catalizador de co-ordinación.

15 El polímero es recuperado desde dicha mezcla de polimerización de una manera acostumbrada, por ejemplo evaporando el agente dispersante por destilación o por destilación con vapor de agua, precedido si se desea por desactivación del catalizador utilizado, por ejemplo por lavado con alcohol y retirada de los componentes de catalizador, por ejemplo por lavado de la mezcla de polimerización con agua.

20 Los polímeros cauchoides que se utilizan de acuerdo con el invento comprenden polímeros derivados de una o más mono-olefinas, incluyendo homopolímeros de butileno-2, penteno-1 e isobutileno, o copolímeros de dos o más mono-olefinas, por ejemplo etileno, propileno, butileno-1, penteno-1, hexeno-1 y/o hepteno-1, incluyendo sus isómeros ramificados, por ejemplo 4-metilpenteno-1, o isómeros no ramificados. Polímeros particularmente apropiados son los polímeros en estereobloque o heterobloque y estadísticos derivados del etileno y del propileno y posiblemente butileno-1, y que están satura-



dos de forma prácticamente completa. Es también posible utilizar los polímeros insaturados que están compuestos de al menos una mono-olefina y, hasta un máximo de 20 moles %, de uno o más compuestos poli-insaturados, por ejemplo 5 butadieno, isopreno y cloropreno, en particular los monómeros poli-insaturados no conjugados por ejemplo 2-metileno- norborneno, dicitlopentadieno, hexadieno-1-4 y ciclo-octa- dieno 1-5. Preferiblemente los polímeros se derivan del etileno, propileno y dicitlopentadieno, y posiblemente del 4- 10 metilpenteno-1. En todos los casos, los polímeros pueden con- tener una proporción de halógeno.

Los polímeros cauchoides se obtienen usualmente como una solución de los mismos en un disolvente líquido, polimerizados en éste con la ayuda de catalizadores de co-ordi- 15 nación. Por el término "catalizador de co-ordinación" se entiende un catalizador obtenido combinando al menos un compuesto de un metal que pertenece a cualesquiera de los sub- grupos de los grupos 4, 5, 6 u 8 del, sistema periódico de Mendelejeff, incluyendo torio y uranio, con un metal, alea- 20 ción, hidruro metálico, o preferiblemente un compuesto orga- no-metálico de un metal perteneciente a los grupos principa- les 1, 2, 3 ó 4 de dicho sistema periódico. La polimerización se puede efectuar en presencia de sustancias que contienen pares de electrones libres, por ejemplo oxígeno, agua o al- 25 cohol. El peso molecular del polímero es controlado usualmen- te por adición de agentes de transferencia de cadena, por ejemplo hidrógeno.

El agente dispersante que se puede utilizar en la polimerización de los monómeros puede ser cualquier líquido 30 o gas licuado que sea inerte con respecto al catalizador, tal

323404

- 6



5 como hidrocarburos alifáticos o ciclo-alifáticos saturados, por ejemplo propano, butano, pentano, hexano, heptano u otras fracciones del petróleo, ciclohexano, isopropil-ciclohexano, hidrocarburos aromáticos, por ejemplo benceno, tolueno o xileno; o hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos halogenados, por ejemplo tetracloroetileno y cloruro de metilo. Además de, o en lugar de, dichos hidrocarburos, uno o más de los monómeros propiamente dichos, en el estado líquido, en particular el propileno, pueden ser utilizados como agentes dispersantes.

10

Aceites apropiados a utilizar en el presente procedimiento son los "aceites extendedores de caucho" comercialmente disponibles y bien conocidos, que como regla consisten sustancialmente en aceites aromáticos, parafínicos o nafténicos. Es también posible utilizar mezclas de dichos aceites.

15 Aceites de una naturaleza predominantemente nafténica se utilizan en el procedimientos de acuerdo con el invento, a causa de que en general las propiedades de los productos obtenidos por combinación de estos aceites con polímeros cauchoides son superiores.

20

Para asegurar que el aceite sea distribuido apropiadamente y fácilmente por todo el polímero, es deseable que el agua sea distribuida por el grumo lo más homogéneamente posible. Esto se puede efectuar por ejemplo, evaporando la mezcla de polimerización con la ayuda de una fase acuosa de temperatura elevada.

25

El aceite puede ser incorporado en todo el polímero que contiene agua de acuerdo con el invento, de diversas maneras, por ejemplo con la ayuda de un molino de rodillos abierto, o en un mezclador Banbury. Preferiblemente la dis-

30



tribución del aceite se efectua en un mezclador continuo, por ejemplo un extrusor, a saber un extrusor de tornillo sin fin.

5 La cantidad total de aceite a incorporar en el polímero cauchoide puede ser añadida al polímero cauchoide de una vez, pero es aconsejable añadirla gradualmente, por ejemplo en cargas. Si se utiliza un mezclador continuo, puede ser descable suministrar el aceite al mezclador en diversos puntos. Alternativamente, algo de aceite puede ser  
10 añadido al polímero en una etpa anterior, por ejemplo durante la polimerización de los monómeros.

La cantidad de aceite incorporado en el polímero de acuerdo con el invento depende del polímero cauchoide utilizado y de las propiedades deseadas del producto final. Por ejemplo se puede añadir fácilmente de 20 a 100% en peso  
15 de aceite al polímero y distribuirlo homogéneamente por todo él, aunque se pueden utilizar mayores proporciones si así se desea. El aceite puede ser incorporado a la temperatura ambiente, pero puede ser también incorporado a temperaturas  
20 superiores, por ejemplo hasta de 150° C, en particular a 80, 110, 130, 150° C o a temperaturas todavía mayores.

Durante la mezcla del aceite con el polímero cauchoide que contiene agua, la temperatura del polímero cauchoide puede ser hecha variar dentro de amplios límites, por ejemplo  
25 entre 10 y 200° C. Como regla, no se suministra ni retira calor como tal, de manera que la temperatura del polímero aumentará durante la mezcla del polímero debido al calor generado por la operación de mezcla mecánica. Así, la temperatura de la mezcla del polímero puede aumentar hasta aproximadamente  
30 150°C, como resultado de lo cual el agua presente se

323404

- 6 ABR



5 evaporará gradualmente. En general, no es deseable que la temperatura aumente durante la mezcla sustancialmente a más de 150° C, debido al riesgo de degradación del polímero por oxidación con aire. Una ventaja adicional del procedimiento de acuerdo con el invento es que, debido a la distribución de aceite por todo el polímero, se obtiene un producto con un contenido en agua más bajo. Así, la mezcla puede ser continuada hasta que prácticamente todo el agua ha sido expulsada del producto. Esto ofrece la ventaja de que en un solo dispositivo el aceite puede ser distribuido rápidamente y sin dificultad por todo el polímero cauchoide, y al mismo tiempo se puede obtener un producto virtualmente exento de agua.

10 Si así se desea, aditivos que son incorporados convencionalmente en polímeros cauchoides, tales como óxido de zinc, ácido esteárico, anti-oxidantes, estabilizadores de ultravioleta, aceleradores orgánicos tales como disulfuro de tetrametiltiuram y 2-mercaptobenzotiazol, los denominados agentes para dar pegajosidad y colorantes, pueden ser añadidos al polímero cauchoide durante la distribución del aceite. Si así se desea, al menos algunos de tales aditivos, particularmente aditivos solubles en aceite pueden ser añadidos al aceite antes de la incorporación en el polímero que contiene agua. Es también posible añadir materiales de carga tales como creta y caolín, materiales de carga de refuerzo tales como sílice coloidal, silicatos de calcio y negros de humo de horno, total o parcialmente al aceite antes de la incorporación en el polímero.

15 El producto que sale del mezclador puede ser configurado, si se desea, en una lámina o en forma de un cordón o



323404

fardo.

5 Los polímero insaturados vulcanizales extendidos en  
aceite obtenidos por el procedimiento del invento pueden ser  
vulcanizados de una manera muy simple calentándolos con azu-  
fre a 100 - 250°C, y preferiblemente a 140 - 170°C. Se pueden  
utilizar también las recetas usuales para la vulcanización del  
caucho butílico. Se pueden añadir si se desea manantiales de  
radicales libres tales como peróxidos. Dichos polímeros vul-  
canizados son eminentemente apropiados para su utilización  
10 en la fabricación de cubiertas de neumáticos para vehículos,  
cintas transportadoras y baldosas para suelos.

Se proporcionan los siguientes ejemplos del inven-  
to:

Ejemplo 1:

15 4,5 kg de un polímero derivado de 56% en peso de  
etileno y 44% en peso de propileno, y que contiene aproxima-  
damente 10% en peso de agua, teniendo dicho polímero una vis-  
cosidad Mooney de 160 (determinada de acuerdo con ASTM D 927)  
fué mezclado con 2,0 kg de aceite sustancialmente nafténico  
20 de la marca registrada "Circosol 2 XH" en un mezclador Banbu-  
ry. El aceite fué añadido al polímero en dos porciones, a sa-  
ber una mitad del mismo inmediatamente al comienzo del trata-  
miento de mezcla y la segunda mitad cuando la temperatura del  
polímero era de aproximadamente 95°C. Después de un tiempo  
25 total de mezcla de 6 minutos durante el cual el amasador fue  
hecho girar a 120 r.p.m. la temperatura aumentó a 140-150°C  
y el aceite había sido distribuido homogéneamente por todo el  
polímero según se determina por análisis de muestras de este  
polímero.

30 El producto resultante contenía 0,1% en peso de

323404

- 6



agua, calculado con referencia al polímero, y tenía una viscosidad Mooney de 60.

Ejemplo 2:

5 Se repitió el procedimiento descrito en el ejemplo 1 con la diferencia de que el polímero utilizado se derivaba de 50% en peso, de etileno, 45% en peso de propileno y 5% en peso de dicitopentadieno, contenía 15% en peso de agua, y tenía una viscosidad Mooney de 110. Después de 5 minutos, 1 kg del aceite se había distribuido homogéneamente por  
10 todo el, polímero. La viscosidad Mooney del producto final era de 60.

15 Para ilustrar las ventajas obtenidas por el procedimiento del invento, el polímero utilizado en el ejemplo 1, pero secado inicialmente de forma que contuviese solo 0,1% de agua, fué mezclado con una cantidad de aceite similar a la utilizada en el ejemplo 2. Después de 120 minutos de mezcla en el amasador apenas nada del aceite había sido recogido por el polímero cauchoide.

20 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el día 23 de febrero de 1.965, con el núm. 65-02224, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

25 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:



- 5 1.- Un procedimiento para preparar polímeros cau-  
choideos extendidos con aceite derivados de una monoolefina  
al menos, que comprende incorporar al menos 0,5% de agua,  
referida a dicho polímero, en dicho polímero e incorporar  
aceite en dicho polímero que contiene agua.
- 10 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1,  
que comprende polimerizar un material de alimentación monó-  
mero que consta de o que incluye al menos una monoolefina,  
efectuándose la polimerización en un agente dispersante iner-  
te con ayuda de un catalizador de polimerización y exprimien-  
do el grumo de polímero obtenido de la mezcla de polimeriza-  
ción, con agua a una elevada temperatura.
- 15 3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1  
ó 2, en el que el polímero se deriva de al menos una monoole-  
fina y un máximo de 20 moles % de uno o más compuestos poli-  
insaturados.
- 20 4.- Un procedimiento según cualquiera de las rei-  
vindicações 1 a 3, en el que el polímero contiene al menos  
4 % en peso de agua.
- 25 5.- Un procedimiento según cualquiera de las rei-  
vindicações 1 a 4, en el que el polímero contiene como má-  
ximo 60 % en peso de agua.
- 30 6.- Un procedimiento según cualquiera de las rei-  
vindicações 1 a 5, en el que el polímero contiene de 7 a  
20% en peso de agua.
- 7.- Un procedimiento según cualquiera de las rei-  
vindicações 1 a 6, en el que se distribuye el agua homogé-  
neamente en dicho polímero.
- 8.- Un procedimiento según cualquiera de las rei-  
vindicações 1 a 7, en el que se distribuye continuamente

- 6 ABR



323404

el aceite por el polímero.

5 9.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que se añade al polímero de 20 a 100 % en peso de aceite (calculado con respecto al polímero seco).

10.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que se añaden al aceite, antes de que sea distribuido por el polímero, aditivos convencionales para polímeros cauchoides.

10 11.- Un procedimiento según la reivindicación 10, en el que se añade al aceite un material de carga de refuerzo.

15 12.- Un procedimiento según la reivindicación 11, en el que el material de carga de refuerzo es negro de humo.

20 13.- Un procedimiento para la vulcanización de un polímero insaturado con contenido en aceite preparado por el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, derivándose dicho polímero de al menos una monoolefina y un máximo de 20 moles % de uno o más compuestos poliinsaturados, procedimiento que comprende hacer reaccionar dicho polímero con un agente de vulcanización bajo condiciones de vulcanización.

25 14.- Un procedimiento para preparar polímeros cauchoides, extendidos con aceite, derivados de una monoolefina



323404

- 6 ABR

al menos.

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

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

5

Madrid, - 6 ABR. 1966

P. A.

Alberto de Elizaburu  
Por Poder.

P.c. *M. M.*