

338271

20 MAR



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

UNA PATENTE DE INVENCION

a favor de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, Sociedad de nacionalidad norteamericana, residente en BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.,

por

"PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UNA MEZCLA VULCANIZABLE CON AZUFRE DE COPOLIMEROS DE HIDROCARBUROS". Con prioridad de la Patente norteamericana núm. 538.244 de fecha 29 de Marzo de 1.966.

=====
=====

La presente invención se refiere a mezclas vulcanizables de copolímeros de etileno-butadieno. En un aspecto, se refiere a nuevas mezclas que tienen un tiempo adecuado de inducción, que permite su moldeo y elaboración. En otro aspecto
5 la invención se refiere a nuevas mezclas que tienen una elevada resistencia al disolvente.

En el moldeo y conformación de resinas compuestas vulcanizables o mezclas de resina vulcanizables, es necesari-



rio disponer para estas operaciones de un tiempo adecuado
10 antes de que se produzcan enlaces transversales. De produ-
cirse prematuramente dichos enlaces transversales, no se dis-
pone de un tiempo suficiente para el moldeo por soplado, ex-
trusión y otros procedimientos análogos de moldeo o elabora-
ción. Un medio para determinar si se dispone del tiempo sufi-
15 ciente para el moldeo es el de determinar el módulo de ciza-
lladura como función del tiempo. En el gráfico del módulo de
cizalladura referido al tiempo, tal como se determina en un
Vulcámetro Agfa, hay una primera línea relativamente plana
seguida de otra línea que sube rápidamente, y luego de otra
20 línea relativamente plana. El tiempo correspondiente a la in-
tersección de las líneas rectas trazadas por las dos primeras
partes de la curva es llamado tiempo de inducción y es usado
para determinar si se cuenta con un tiempo adecuado para el
moldeo y la elaboración del material. Son deseables tiempos
25 de cuando menos 5 minutos.

La resistencia al disolvente de las composiciones
gomosas es importante cuando la composición está prevista pa-
ra ser usada en un ambiente donde los materiales se encontra-
rán expuestos a los disolventes. Para muchos fines en opera-
30 ciones de instalaciones de construcción y similares, las ope-
raciones son tales que se requieren composiciones gomosas pa-
ra reducir al mínimum los riesgos que habría de otro modo. Por
ejemplo, las composiciones gomosas como las empleadas sobre
conductores eléctricos instalados en zonas donde el conduc-
35 tor puede encontrarse en contacto con algún tipo de disolven-
te tienen que ser resistentes a los disolventes para impedir
el deterioro del revestimiento protector del conductor.

Así, un objeto de la presente invención es el de
crear nuevas mezclas vulcanizadas de copolímeros de etileno-



20 MAR 1954

40 butadieno que posean no sólo una buena resistencia a los disolventes, sino también un adecuado tiempo de inducción.

Según la presente invención, las mezclas vulcanizables de copolímero de etileno-butadieno y de goma de etileno-propileno o goma de butilo tienen una resistencia al disolvente y tiempos de inducción más elevados que las mezclas similares de copolímero de etileno-butadieno con compuestos gomosos clásicos, como la goma de butadieno-estireno polimerizada en emulsión.

Los copolímeros de etileno-dieno empleados según la presente invención son obtenidos, partiendo de etileno y de diolefinas conjugadas con un doble enlace terminal, con un catalizador que contiene óxido de cromo, como se explica en la Patente estadounidense 2.825.721. El contenido de diolefina del polímero puede ser de un 0,5 a un 5% en peso. La diolefina conjugada preferida es el 1,3-butadieno, pero pueden usarse también otros dienos, como el 1,3-pentadieno, 1,3-octadieno y similares. Además, puede estar presente en el copolímero un 0,5 a 5% de otra 1-olefina, como por ejemplo propileno, buteno-1, hexeno-1, octeno-1, o similares.

60 Se preparan gomas termonómeras de etileno-propileno curables con azufre y susceptibles de ser usadas según la presente invención mediante el empleo de catalizadores conocidos generalmente con el nombre de catalizadores de coordinación. Estos se hacen con componentes de dos tipos : en primer lugar, con compuestos de los metales pesados de transición de los Grupos IV, V y VI que empiezan con el titanio, el vanadio y el cromo; y, en segundo lugar, con compuestos organometálicos, hidruros y metales libres de los Grupos I, II y III. Los compuestos del primer tipo son preferiblemente haluros, oxihaluros y alcoholatos, siendo el titanio y el




20 MAR

vanadio los metales preferidos. Los metales del componente del segundo tipo son preferiblemente el litio, el sodio, el magnesio y el aluminio y las partes orgánicas son preferiblemente radicales alquilo. En estos compuestos organometálicos, las valencias del metal pueden ser satisfechas parcialmente por halógeno o alcoxi, siempre que, naturalmente, cuando menos un enlace una el metal con un átomo de carbono. Las mezclas de dos o más compuestos del tipo descrito anteriormente pueden ser usadas a menudo ventajosamente. Estos catalizadores no son el objeto de la presente invención.

Como es bien sabido, estos catalizadores son envenenados por el oxígeno, el agua u otros materiales con los cuales reaccionan, y por esta razón los disolventes tienen que estar esencialmente libres de estos materiales. Los disolventes preferidos son los hidrocarburos alifáticos e hidroaromáticos saturados y algunos compuestos de halógeno no reactivos, como por ejemplo el tetracloroetileno y los clorobencenos. Estos disolventes sirven convenientemente como medio en el cual puede ser realizada la polimerización de las olefinas. Normalmente, la polimerización será ejecutada a temperaturas y presiones ordinarias, aun cuando es corrientemente conveniente dejar que las temperaturas suban espontáneamente de 50° a 60° C. por el calor de la reacción. La velocidad de la reacción puede ser aumentada mediante el uso de presiones aumentadas, por ejemplo de hasta 1000 atmósferas o más, o mediante temperaturas aumentadas hasta 150° C., aun cuando debe quedar entendido que no se necesitan temperaturas y presiones elevadas. Cuando resulte deseable, la polimerización puede ser ejecutada a temperaturas y presiones inferiores, pudiéndose, por ejemplo, usar una temperatura tan baja como -73° C.



El tercer componente o el terpolímero de etileno-propileno es un dieno no conjugado, acíclico o cíclico, que contiene de 5 a 22 átomos por molécula. Ejemplos de adecuadas diolefinas en las cuales hay dobles enlaces terminales son el 1,4-pentadieno, 1,5-hexadieno (bialilo), 2-metil-1,5-hexadieno, 3,3-dimetil-1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-deca-
105 dieno, 1,19-eicosadieno, y similares. Otros dienos no conjugados, como por ejemplo el diciticlo-pentadieno, pueden también ser usados. Una forma preferida de la presente invención, sin embargo, implica diolefinas en las cuales un solo doble enlace es terminal. Estas últimas son preferidas porque ambos dobles enlaces de diolefinas en las cuales toda la insaturación es terminal tienden a gastarse en la copolimerización con las monocolefinas, reduciendo así la insaturación residual que se
110 requiere para buenas propiedades de curado. De aquí que grandes proporciones iniciales de estas diolefinas particulares sean a menudo deseables. Por otra parte, se ha comprobado que cuando un solo doble enlace de la diolefina es interior y está también protegido preferiblemente por grupos alquilo, no reacciona en la copolimerización, sino que queda intacto en el producto, y que estos dobles enlaces internos siguen haciendo fácilmente vulcanizable con azufre el producto. Ejemplos de diolefinas con un solo doble enlace terminal son el 1,4-hexa-
120 dieno, 1,9-octadecadieno y similares. Son también interesantes el 6-metil-1,5-heptadieno, el 7-metil-1,6-octadieno, el 11-etil-1,11-tridecadieno y compuestos similares, en los cuales el doble enlace interior está protegido. Los interpolímeros de la presente invención contienen de aproximadamente 1 a
125 40 por ciento molar aproximadamente de la diolefina, y preferiblemente de 1 a 15 por ciento molar. Corrientemente, se emplean en la polimerización mayores proporciones de la diolefina cuando los dobles enlaces de la diolefina son terminales,
130

20
338271 

135 como se ha explicado anteriormente. Esta proporción de dio-
lefina en los monómeros totales sometidos a polimerización,
dará origen a un producto con un número de yodo comprendido
entre 3 y 5. En ciertas condiciones - y con una determinada
concentración de catalizador - es posible asegurar una poli-
140 merización prácticamente completa de las mono- y diolefinas,
polímeros que contienen una insaturación equivalente a un nú-
mero de yodo de cuando menos 3. Sin embargo, es a veces más
económico usar una menor proporción de catalizador, terminar
a una conversión inferior a la total y recuperar los monóme-
ros sin reaccionar.

145 Una mezcla de etileno y de propileno de proporción
aproximadamente equimolar es particularmente útil para la
obtención de productos de propiedades análogas a las de la
goma, y del tipo deseado. Sin embargo, como los interpolíme-
ros que contienen un parte de etileno demasiado grande son
150 deficientes en su plasticidad, la proporción del etileno con-
tenido en ellos no debería ser de más del 75 por ciento en
peso.

Los monómeros pueden ser añadidos gradualmente a
la solución de catalizador o pueden ser añadidos enteramente
155 al empezar la reacción, o bien uno o más de ellos pueden ser
añadidos al empezar y el otro (u otros) pueden ser añadidos
gradualmente. Durante la reacción, puede añadirse más cata-
lizador, de ser ello deseable. Todos los procesos, incluida
la producción del catalizador y el aislamiento y purificación
160 del producto, pueden ser ejecutados de manera continua.

La goma de butilo empleada en las mezclas de la
presente invención es obtenida por copolimerización de una
gran proporción de olefina, como por ejemplo isobutileno, con
una pequeña proporción de diolefina, como por ejemplo isopreno,
165 empleando un catalizador del tipo Friedel-Grafts, como se



describe en la Patente estadounidense 2.356.128 y en la Patente estadounidense 2.356.301. Generalmente, la goma de butilo contendrá de 98,5 a 95,5 por ciento de isobutileno, y de 1,5 a 4,5 por ciento de isopreno.

170 Las composiciones de la presente invención contienen de 1 a 50 por ciento de goma de butilo o goma EPT y de 99 a 50 de copolímero de etileno-butadieno, referido al total de estos componentes contenido en la mezcla. La mezcla de los dos componentes puede ser ejecutada por cualquiera de los procedimientos conocidos en la industria.

175 Está dentro del alcance de la invención la incorporación de conocidos rellenos, aceleradores de vulcanización, activadores, plastificantes, antioxidantes, tintes, pigmentos y similares a las mezclas. En particular, pueden incorporarse a las mezclas de la invención grandes cantidades de rellenos de refuerzo, como por ejemplo negro de humo.

E J E M P L O I

185 Se hizo una serie de mezclas de un copolímero de etileno-butadieno, obtenido con catalizador de óxido de cromo según la Patente estadounidense 2.825.721 y que contenía aproximadamente un 2 por ciento de butadieno, con cada una de las gomas siguientes:

- 190 (A) EPT - Terpolímero de etileno-propileno-1,4-hexadieno obtenido por el procedimiento de la Patente estadounidense 2.933.480 de Du Pont y conocido con el nombre de Nordel 1040; viscosidad Mooney (ML-4 a 100° C.) de aproximadamente 40,
 - (B) Butilo - Copolímero de isobutileno-isopreno, producido por la Enjay Chemical Company. El empleado en el Ejemplo I era conocido como Butilo O35 y tenía una
- 195

338271

20 MAR.



viscosidad Mooney (ML-4 a 100° C.) de aproximadamen-
 te 45. El empleado en el Ejemplo II era conocido co-
 mo Butilo 218 y tenía una viscosidad Mooney (ML-3 a
 127° C.) de aproximadamente 55. Las viscosidades Moo-
 ney fueron determinadas según ASTM D 1646-65,

(C) SBR - Copolímero en emulsión de butadieno/estireno
 obtenido con la receta 1502 de ASTM D 1419-61T, en
 la receta siguiente :

		<u>Partes en peso</u>
205	Copolímero de etileno-butadieno	variable
	Goma	variable
	Negro de humo (negro térmico medio)	25
	Ácido esteárico	1
	ZnO	5
210	N-oxidietil-2-benzotiacil-sulfenamida	1,5
	Azufre	1,5

Se realizó la mezcla en un molino de dos rodillos a 154° C.
 usando el procedimiento siguiente :

- 215 (1) Se fundieron juntos el copolímero de etileno-butadieno
 y la goma.
- (2) Se añadió el negro de humo.
- (3) Se añadieron óxido de cinc, ácido esteárico y N-oxidietil-
 2-benzotiacil-sulfenamida y se mezclaron durante 3 minutos.
- (4) Se añadió azufre y se mezcló durante 3 minutos.
- 220 (5) Se sacaron las muestras del molino y se curaron durante
 25 minutos a 177° C.

Las mezclas tenían las propiedades siguientes :

338271

20 MAR



PARTES EN PESO

Ingredientes

225	Copolímero de etileno-butadieno	100	75	50	25	0	75	50	25	0	75	50	25	0
	Butilo	0	25	50	75	100	0	0	0	0	0	0	0	0
	SBR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	25	50	75	100
	EPT	0	0	0	0	0	25	50	75	100	0	0	0	0
230	Tiempo de inducción, minutos	9	9,6	8,3	8,0	8,5	8	7,6	7,0	8,5	3,5	3,3	4,3	4,3
	Alargamiento (a), % después de 70 horas en tolueno a 27° C.	520	660	560	590	370	730	610	550	dis- gre- gado	320	330	220	dis- gre- gado

(a) ASTM D 638-61T

235

338271

20 MAR 1951



Los datos anteriores demuestran claramente que las composiciones obtenidas de acuerdo con la presente invención exhiben no sólo un adecuado tiempo de inducción, sino también una resistencia a los disolventes sinérgicamente mejorada, como pueden medirse por el alargamiento de la mezcla después de quedar en tolueno a temperatura ambiente durante 70 horas, en comparación con materiales gomosos más clásicos, como por ejemplo el SBR.

E J E M P L O II

Se mezclaron un copolímero de etileno-butadieno similar al empleado en el Ejemplo I y un copolímero de etileno-buteno-1 obtenido por el mismo procedimiento y que contenía aproximadamente un 2 por ciento de buteno-1, cada uno con goma EPT y con goma de butilo en la siguiente receta :

	<u>Partes en peso</u>
Copolímero de etileno	200
Goma	40
Thermax MT	50
ZnO	10
Ácido esteárico	2
N-oxidietil-2-benzotiacil-sulfenamida	3
Azufre	3

Se realizó la mezcla en un molino de dos rodillos empleando el procedimiento siguiente :

- (1) Se fundió el copolímero de etileno en el molino a 149° - 154° C. hasta su derretimiento.
- (2) Se añadió la goma y se mezcló durante 2 minutos.
- (3) Se añadió el negro de humo y se mezcló durante 2 minutos.
- (4) Se añadieron el óxido de cinc, el ácido esteárico y Amax y se mezclaron durante 3 minutos.

338271

20 MAR



- (5) Se añadió el azufre y se mezcló durante 3 minutos.
- (6) se sacó la muestra del molino y se curó durante 25 minutos a 177° C.

Las mezclas tenían las siguientes deformaciones
 270 bajo carga a 150° C. según ASTM D 734-60 :

Copolímero de etileno-buteno-1 (e)	Copolímero de etileno-butadieno	
	<u>con EP</u>	<u>con butilo</u>
95	97	17
		27

275 (e) No se obtuvo curado alguno en estas mezclas.

Estos datos muestran que es necesaria la insaturación en el copolímero de etileno para obtener enlaces transversales con la goma.

280 Todo aquello que sea accesorio en la realización del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utilizadas en la ejecución de la invención deberán tomarse como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las
 285 particularidades características.

La entidad solicitante se reserva el derecho de obtención de los oportunos Certificados de Adición complementarios, por las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera aconsejar la práctica.

=.=.=.=.=.=.=.=.=.=.

N O T A :

20 MAR. 19



290

Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la presente invención, así como la forma en que la misma puede ser llevada a la práctica, se reivindican a título privativo las siguientes particularidades características, sobre las cuales ha de recaer la concesión del privilegio de PATENTE DE INVENCION que se solicita:

295

1). Procedimiento de obtención de una mezcla vulcanizable con azufre de copolímeros de hidrocarburos, caracterizado por mezclarse un copolímero de etileno y 1,3-butadieno y un copolímero gomoso de :

300

a) - etileno, propileno y un dieno no conjugado; o

b) - isobutileno e isopreno;

obteniendo así una mezcla que tiene un tiempo de inducción de cuando menos 5 minutos y una resistencia al tolueno superior a la de cualquiera de dichos copolímeros considerados individualmente.

305

2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que la cantidad de dicho copolímero gomoso en dicha mezcla está comprendido entre 1 y 50 por ciento en peso referido al peso total de dichos copolímeros.

310

3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) o 2), caracterizado por el hecho de que dicho copolímero gomoso es un terpolímero de etileno, propileno y 1,4-hexadieno.

315

4). Procedimiento según las reivindicaciones 1) o 2), caracterizado por el hecho de que dicho copolímero gomoso es un terpolímero de etileno, propileno y dicitlopentadieno.

5). Procedimiento según las reivindicaciones 1) o

20 MAR 1967
338271



320 2), caracterizado por el hecho de que dicho copolímero gomo-
so es un copolímero de 98,5 a 95,5 por ciento en peso de
isobutileno y de 1,5 a 4,5 por ciento en peso de isopreno.

6). Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1) a 5), caracterizado por el hecho de que dicho
copolímero de etileno y butadieno contiene de 0,5 a 5 por
ciento en peso de unidades de butadieno.

325 7). Procedimiento para la vulcanización de un co-
polímero vulcanizable de hidrocarburos, caracterizado por
vulcanizarse con azufre un producto obtenido según cualquie-
ra de las reivindicaciones 1) a 6).

330 8). "PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE UNA MEZCLA VUL-
CANIZABLE CON AZUFRE DE COPOLÍMEROS DE HIDROCARBUROS". Con
prioridad de la Patente norteamericana núm. 538.244 de fecha
29 de Marzo de 1.966.

Todo según queda expuesto en la presente Memoria,
que consta de trece hojas foliadas y mecanografiadas por
una sola cara,

MADRID, 20 de Marzo de 1.967.

P. A.
Modesto Polo
P. P.