

340824

P.- 35.025

P 1292 Sp



340824

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ N.V., entidad holandesa, esta-
blecida en 30, Carel van Bylandtlaan, La Haya,
Holanda, por:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR PRODUCTOS DE REACCION
DE UN CAUCHO SINTETICO A BASE DE DIENOS CONJUGADOS,
CON ANHIDRIDO MALEICO".

22



P.- 35025

P 1292 Sp

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar productos de reacción de un caucho sintético a base de dienos conjugados, con anhídrido maleico. Por "caucho sintético a base de dienos conjugados" se quiere decir, en la presente memoria y reivindicaciones, un homopolímero o copolímero elastómero sintético de un hidrocarburo diénico conjugado.

La preparación de productos de reacción de un caucho con anhídrido maleico es conocida por sí misma. Por ejemplo, es conocida la maleinización de caucho en un disolvente hidrocarbonado, en presencia de un peróxido como catalizador. También es conocida la maleinización de caucho en estado seco, en ausencia de disolventes y catalizadores.

Si se somete a un procedimiento de maleinización un caucho sintético a base de dienos conjugados, se muestra que el producto de reacción resultante contiene una cierta cantidad de material reticulado, como producto secundario indeseable. Este es conocido como "gel compacto", y consiste en racimos muy reticulados de moléculas de caucho presentes en el caucho maleinado, y que se comportan como carga indeseable. En contraste con las cargas reforzantes, tal como negro de humo, este gel compacto no perfecciona las propiedades de resistencia del caucho, si no que, en vez de ello,

2.5.67.



estorba a la homogeneidad de dispersión de los aditivos usuales del caucho, tal como negro de humo, aceites extensores y agentes de vulcanización, en la masa de caucho maleinizado.

5 Se ha sabido que la maleinización de cauchos sintéticos a base de dienos conjugados hace posible perfeccionar las propiedades de resistencia (resistencia mecánica) del caucho aún no vulcanizado (la llamada "resistencia en crudo"). Esta es una propiedad

10 atractiva de estos productos de reacción con anhídrido maleico, ya que la resistencia en crudo de los cauchos sintéticos no modificados, particularmente del cis-1,4-polibutadieno y cis-1,4-poliisopreno, que se han hecho disponibles en años recientes, deja algo que desear. Esta

15 mala resistencia en crudo se muestra, entre otras cosas, como mala aptitud para tratamiento en los mezcladores de caucho usuales. Sin embargo, como se ha descrito antes, la maleinización de los cauchos sintéticos en cuestión está acompañada por la formación de gel

20 compacto, de manera que el precio del perfeccionamiento de la aptitud del producto resultante para el tratamiento, es una dificultad de dispersar homogéneamente los aditivos usuales del caucho, con el resultado de que no se consiguen las propiedades óptimas del vulcanizado.

25

2.5.67.

340824

Ya se ha propuesto la supresión de la formación de reacciones indeseables de reticulación, en la maleinización de cauchos sintéticos en estado seco y en ausencia de peróxidos, trabajando en presencia de cantidades relativamente grandes de inhibidores, que suprimen la polimerización por radicales libres; en este procedimiento se usan cantidades de inhibidor comprendidas entre 1 y 10 partes en peso, por 100 partes en peso de caucho.

Según la presente invención se ha hallado ahora un nuevo procedimiento para maleinizar caucho sintético, en el que se evitan dichas grandes cantidades de inhibidor, y que de todas formas produce productos de reacción que no contienen nada, o sustancialmente nada, de gel compacto.

Según la presente invención se proporciona un procedimiento para preparar un producto de reacción de un caucho sintético a base de dienos conjugados, con anhídrido maleico, que comprende: (a) introducir el caucho sintético en un mezclador; (b) masticar allí el polímero, a una temperatura de 50 a 300°C; (c) inyectar en el polímero que se está masticando una solución de anhídrido maleico, haciéndose reaccionar la masa de caucho con al menos 0,01 partes en peso de anhídrido maleico por 100 partes en peso de caucho.

2.5.67.



Por "masticación" del caucho se quiere decir, en la presente memoria y reivindicaciones, la operación de someter el caucho a fuerzas de cizalla, acompañadas por escisión de las cadenas del caucho.

5 El tiempo de residencia de masticación, durante el cual se efectúa la formación de aductos, puede variar entre aproximadamente 30 seg y aproximadamente 30 min, pero el intervalo eficaz preferido es de 2 a 10 min. Para algunos fines especiales (tal como la
10 incorporación de cargas, aceites u otros aditivos), la masticación se puede continuar durante más de 30 min.

En el procedimiento de maleinización según la invención se evita la formación de gel objetable, que se presenta en forma de gel compacto. Por tanto,
15 se muestra que los productos resultantes tienen una aptitud para el tratamiento muy perfeccionada, y se ve también que, en comparación con las propiedades del caucho no modificado, se conservan completamente las buenas propiedades del vulcanizado, y en algunos casos se perfeccionan, incluso, respecto al desarrollo
20 de calor bajo cargas dinámicas (acumulación de calor).

En el presente procedimiento se puede usar como caucho sintético, en principio, cualquier homopolímero o copolímero elastómero de un hidrocarburo diénico conjugado. Son ejemplos el copolímero elastómero
25
2.5.67.



de estireno y butadieno (SBR), y los cauchos estereoespecíficos cis-1,4-polibutadieno y cis-1,4-poliisopreno. En particular, las ventajas del presente procedimiento son particularmente evidentes con el cis-1,4-poliisopreno, que se puede considerar como el equivalente sintético del caucho natural, pero del que se ha hallado que en estado no vulcanizado tiene unas propiedades de resistencia menos satisfactorias que las del caucho natural.

El caucho sintético se puede suministrar mezclado o no mezclado con un aceite extensor. Naturalmente, una pasta de caucho o solución de caucho no son adecuadas como alimentación para los fines de la presente invención, ya que así el caucho no es masticado lo suficiente, o nada en absoluto, en el mezclador. Por esta razón, la cantidad de aceite extensor a usar está determinada por la condición de que en el presente procedimiento no se puede usar como alimentación de caucho una pasta o solución. Desde luego, la alimentación de caucho puede contener también los aditivos usuales del caucho, tal como un antioxidante (usualmente en cantidades de 0,25 p%) y cargas.

Se pueden usar mezcladores tales como los del tipo Banbury, así como mezcladores continuos de tipo más complicado. Un mezclador continuo consiste en

25
2.5.67.

24 MAY. 1957

cialmente en una zona de suministro y transporte, con
orificio de alimentación, a la que se suministra cau-
cho, según el procedimiento de la presente invención,
y en la que es plastificado, y una zona de mezclado
5 por la que se transporta la masa de caucho, sometién-
dola simultáneamente a fuerzas de cizalla. Esto hace
que la masa de caucho sea masticada, y se suministra a
esta masa una solución de anhídrido maleico en un di-
solvente adecuado, el cual se dispersa por la masa de
10 caucho. Ello hace que tenga lugar la maleinización,
tras lo cual se puede retirar el producto maleinizado.

Se ha mostrado que el uso de un extrusor de
tornillo, continuo, como mezclador continuo, es muy
adecuado en el procedimiento según la presente inven-
15 ción.

En la figura adjunta se muestra un extru-
sor de tornillo de este tipo. Esta máquina está provis-
ta de una abertura 1 de alimentación y un orificio 9
de extrusión. Desde luego, puede haber también más ori-
20 ficios de extrusión. Se pueden distinguir en la máqui-
na diversas zonas, concretamente una zona 2 de sumini-
stro y una zona 3 de transporte, con un tornillo de
transporte que tiene paso constante, en el que tiene lu-
gar simultáneamente cierta compresión de la masa de
25 caucho. Después pasa la masa de caucho a una restric-

25
2.5.67.



ción formada por una pieza saliente 4, donde se somete
la masa a grandes fuerzas de cizalla, pasando después
a una zona 5 de mezclado en la que el tornillo está
provisto de elementos 8 de mezclado. Más allá de esta
5 zona 5 de mezclado hay una zona 6 de transporte, por
la que es descargado el producto (por el orificio 9 de
extrusión). Por tanto, en el caso presente, la zona 3
actúa principalmente como zona de plastificación, y
las zonas 5 y 6 actúan principalmente como zonas de
10 masticación de la masa de caucho. Al principio de la
zona 5 de mezclado hay una abertura 7 de inyección, en
el cuerpo del extrusor, para inyectar una solución de
anhídrido maleico en la masa de caucho masticado que
está presente en el cuerpo. El caucho sintético es su-
15 ministrado al extrusor por la abertura 1 de alimenta-
ción, y es plastificado en la zona 3 de transporte. La
masa plastificada pasa luego por la pieza saliente 4,
y fluye a la zona 5 de mezclado. Después se inyecta la
solución de anhídrido maleico en la masa de caucho,
20 por la abertura 7 de inyección, y se mezcla íntimamen-
te con la masa de caucho, en la zona 5 de mezclado. Fi-
nalmente, el producto maleinizado es extruído por el
orificio 9 de extrusión.

La Revue Générale du Caoutchouc, 39, nº 10
25 (1962), págs. 1561 a 1576, contiene un estudio en el
2.5.67.



que se mencionan tipos de mezcladores con transporte adecuados para su uso en el método según la invención. Son particularmente adecuados los Ko-Kneaders, descritos e ilustrados en las págs. 1570 a 1572, diseñados por Buss A.G. (Basilea).

La masa de caucho masticado se pone en contacto con la solución de anhídrido maleico a una temperatura de 50 a 300°C. Si se elige una temperatura de reacción por debajo de 50°C, tiene lugar en la masa de caucho sintético una gelificación objetable; por encima de 300°C tiene lugar una escisión excesiva de las moléculas de caucho. Se prefiere elegir una temperatura de reacción de 150 a 250°C, y, en general, los mejores resultados se obtienen a temperaturas de 200 a 250°C. En estos intervalos de temperatura se efectúa una maleinización rápida de la masa de caucho sintético, sin gelificación objetable, y sin escisión perjudicial de las moléculas de caucho.

En el mezclador continuo se deja reaccionar la masa de caucho con al menos 0,01 p% (partes en peso por 100 partes en peso de caucho) de anhídrido maleico, y preferiblemente con no más de 2,5 p% de anhídrido maleico. El anhídrido maleico es suministrado como solución en un disolvente orgánico, por ejemplo como solución en acetona o cloroformo, a de 3 a 10% en peso.

2.5.67.



Se prefiere hacer reaccionar la masa de caucho con no más de 1,0 p% de anhídrido maleico. Se ha mostrado que para reaccionar con la masa de caucho son muy adecuadas las cantidades de anhídrido maleico comprendidas entre 0,05 y 0,5 p%, particularmente entre 0,1 y 0,3 p%. Se halló que por debajo de 0,01 p% de anhídrido maleico solo se obtiene un ligero perfeccionamiento de las propiedades de resistencia del producto maleinizado en estado no vulcanizado.

10 Con el procedimiento según la invención se puede hacer también un concentrado o tanda patrón de caucho maleinizado, es decir, un caucho que se ha hecho reaccionar con más anhídrido maleico que el deseable para el producto final. Este concentrado es extendido luego con caucho no maleinizado, formando la mezcla deseada.

En la presente reacción de maleinización se puede usar un compuesto que forma radicales libres, tal como un peróxido. Esto puede ser ventajoso por la siguiente razón. Como se ha descrito antes, la solución de anhídrido maleico se introduce en la masa de caucho masticado. Se ha hallado que es condición esencial, para el transcurso deseado de la reacción de maleinización, que el contacto con la solución de anhídrido maleico tenga lugar durante, o directamente des-

25
2.5.67.



pués de, la masticación de la masa de caucho. Por tanto, es importante elegir el punto de inyección de la solución de anhídrido maleico de forma que no esté demasiado cerca de la abertura de alimentación del mezclador continuo, para asegurar que la masa de caucho esté expuesta a las fuerzas de cizalla suficientes, de manera que los radicales que se forman en la masa de caucho entren en contacto con la solución de anhídrido maleico. Sin embargo, ahora se ha hallado que es posible conformarse con un grado menor de cizalla, si la masa de caucho contiene un compuesto que forme radicales libres, tal como un peróxido, una hidrazida o un compuesto diazoico. Esto significa que bajo condiciones de reacción comparables, en presencia de estos compuestos (en general de 0,001 a 0,5 p%) se puede mantener una producción mayor de la masa de caucho, y así se puede obtener mayor producción por unidad de tiempo, en un mezclador continuo dado.

Los cauchos maleinizados resultantes se pueden tratar de forma conocida por sí misma, por moldeo y vulcanización para formar artículos tales como cubiertas para neumáticos, correas de transmisión, mangueras, tubos, material de aislamiento, amortiguadores de choque, etc.

2.5.67.

340824

Ejemplo 1



En este ejemplo se examinó la influencia de la concentración de anhídrido maleico sobre las propiedades del producto resultante. Para este fin se hizo uso de un extrusor de tornillo, según se ha descrito antes e ilustrado en la figura. La longitud del tornillo del extrusor era igual a 21 veces su diámetro. La sección de tornillo sin fin, compuesta por la zona 2 de suministro y la zona 3 de transporte, tenía una longitud igual a 10 veces el diámetro D, y una relación de compresión igual a 1:1,5; la pieza saliente 4 tenía una longitud igual a D; la zona 5 de mezclado tenía una longitud igual a 5 veces D; la zona 6 de transporte tenía una longitud igual a 5 veces D y una relación de compresión igual a 1:3; el diámetro D era igual a 60 mm.

Por la abertura 1 de alimentación se introdujo una alimentación en forma de tiras de cis-1,4-poliisopreno. El cis-1,4-poliisopreno tenía un contenido de cis-1,4 igual al 92%, y una viscosidad intrínseca (V.I.) igual a 6 dl/g. Por la abertura 7 de inyección se inyectó una solución de anhídrido maleico (AM) en cloroformo, con la mayor concentración de anhídrido maleico en acetona. Variando la relación AM/disolvente, en peso, se pudo asegurar que se introducía la misma cantidad.



tividad de disolvente para todas las concentraciones de AM. Invariablemente, la temperatura de la masa de caucho en contacto con la solución de AM fue aproximadamente igual a 150°C.

5 Unas mezclas de caucho, que tenían las composiciones siguientes, fueron hechas con el aducto resultante de anhídrido maleico, o con el caucho no maleinizado, como control.

10 Tabla 1

	<u>Partes en peso</u>
Aducto de AM-caucho, o caucho (control)	100
Negro de humo de horno, de alta abrasión	50
15 Oxido de cinc	5
Acido esteárico	3
Antioxidante (N-fenil-N'-isopropil-p-feniléndiamina)	2
Acelerador (N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida)	0,8
20 Azufre	2,25

Las propiedades de la mezcla de caucho no vulcanizado, según se muestran en la Tabla 2, fueron determinadas de la siguiente forma:

25 1. Con la mezcla de caucho no vulcanizado

2.5.67.



se moldeó por prensado una pequeña probeta (probeta de tracción ASTM), según el método descrito en ASTM D 15-64 T, parte B. Condiciones: $T = 80^{\circ}\text{C}$, $t = 5 \text{ min}$, $p =$ aproximadamente 50 atm.

5 2. De esta probeta se troquelaron tiras rectangulares con anchura de 25 mm, y que tenían un espesor de aproximadamente 2 mm.

10 3. El diagrama de tensión/deformación se determinó aproximadamente 24 horas después de haberse moldeado por prensado la probeta. Se hizo uso de una máquina de ensayos de tracción exenta de inercia. La probeta fue anordazada en la máquina a una distancia de 50 mm entre mordazas, y fue estirada a velocidad de 500 mm/min (igual al 1000% por minuto).

15 4. A partir del diagrama de tensión/deformación se hicieron los siguientes cálculos, usando la anchura y espesor de la probeta: (a) máxima tensión ejercida sobre la probeta; (b) esfuerzo correspondiente al momento de máxima tensión (deformación correspondiente); (c) alargamiento a la rotura.

20 La mezcla de caucho fue vulcanizada durante 20 min a 145°C . También se determinó en el vulcanizado resultante un cierto número de propiedades, que se muestran en la Tabla 2. En este ejemplo, y en los ejemplos siguientes, el tiempo de vulcanización fue in 25
2.5.67.



variablemente el tiempo óptimo de vulcanización, en la meseta de módulo del 90%, determinada con un reómetro Monsanto, ángulo de oscilación igual a 3° , frecuencia igual a 3 golpes/min.

2.5.67.

- 15 -

340824

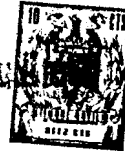
2.5.67.

Tabla 2

Condiciones de reacción	← cloroformo →			acetona -		
	1:240	1:120	1:60	1:30	1:15	1,5:1
<u>Disolvente</u> AM/disolvente, relación en peso	1:240	1:120	1:60	1:30	1:15	1,5:1
<u>Polímero</u> AM combinado, p/c	0,06	0,12	0,24	0,40	0,9	2,5
<u>Mezcla de caucho no vulcanizado</u> Plast. Hoekstra, 100°C, unidades Hoekstra	0,71	0,63	0,65	0,74	0,71	0,97
Tensión máxima, kg/cm ²	5,5	11,0	14,0	18,0	25,0	34,0
Deformación correspondiente, %	1200	700	800	775	700	510
Alargamiento a la rotura, %	1200	700	800	775	700	510
<u>Vulcanizado</u> Resistencia a la tracción, kg/cm ²	240	235	230	235	245	225
Módulo al 300%, kg/cm ²	140	145	145	150	160	135
Alargamiento a la rotura, %	480	460	440	460	450	490
Acumulación de calor, °C	20	22	21	21	21	22

☛ La resistencia a la tracción, módulo al 300% y alargamiento a la rotura, en el vulcanizado, se determinaron según ASTM D 412 (troquel C); la acumulación de calor se determinó según ASTM D 623 (método de Goodrich).





En la última columna se han incluido, como control, los valores correspondientes para el producto no maleinizado. Los valores obtenidos muestran que, incluso con pequeñas concentraciones de AM, se halla un perfeccionamiento considerable de la resistencia a la tracción y del alargamiento, en la mezcla de caucho no vulcanizado (y por tanto una aptitud perfeccionada para el tratamiento), mientras que los valores obtenidos para los vulcanizados muestran que ello no tuvo lugar con sacrificio de las propiedades del vulcanizado.

Ejemplo 2

En este ejemplo se examinó la influencia de la temperatura de la masa de caucho que se pone en contacto con la solución de AM. Se hizo uso del mismo extrusor de tornillo descrito en el Ejemplo 1. De nuevo, se usó una alimentación en forma de tiras de cis-1,4-poliisopreno. Se inyectó continuamente una solución de AM en cloroformo, por la abertura de inyección, siendo la relación AM/disolvente, en peso, igual a 1:30.

De nuevo, la mezcla de caucho tenía la misma formulación indicada en la tabla 1 del ejemplo 1. Para preparar el vulcanizado se usó una temperatura de vulcanización igual a 145°C y un tiempo de vulcanización igual a 20 min.

2.5.67.

Tabla 3

Condiciones de reacción, 90 Temperatura de reacción, 90 Polímero AM combinado, p% Mezcla de caucho no vulcanizado Plast. Hoekstra, 1009C, unidades Hoekstra Viscosidad Mooney, 1009C, uni- dades Mooney Tensión máxima, kg/cm ² Deformación correspondiente, % Alargamiento a la rotura, % Energía en crudo [⊕] , julios/cm ³	120	150	175	210	260
		←		0,3	
<u>Vulcanizado</u> Resistencia a la tracción, kg/cm ² Módulo al 300%, kg/cm ² Alargamiento a la rotura, % Acumulación de calor, 9C	0,62 72 15 790 790 7	0,56 81 16 760 760 7	0,49 73 15 840 840 7	0,55 71 30 990 990 13	0,43 61 34 890 890 14
	210 140 430 21	230 160 410 20	230 150 460 19	255 160 500 19	240 150 490 19
					0,53 71 3,0 60 280 0,7 255 120 560 22

⊕ Según ASTM D 1646 (ML₁₊₄)

⊕⊕ Por "energía en crudo" se quiere decir la energía requerida para hacer que se rompa la probeta; se obtiene por integración de la curva de tensión-deformación para la mezcla de caucho no vulcanizado, y se expresa en julios/cm³.

22 MAY.

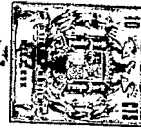


22 MAY 1967

De nuevo, la última columna se refiere a las propiedades del producto no maleinizado. Los datos obtenidos en estos ensayos muestran que se obtiene un claro perfeccionamiento de las propiedades de resistencia de la mezcla de caucho no vulcanizado, compuesta por el aducto de AM, a todas las temperaturas de reacción examinadas. A temperaturas de reacción mayores que 200°C este perfeccionamiento es muy pronunciado. Los aductos de AM obtenidos en este procedimiento dan también vulcanizados que tienen propiedades de resistencia que permanecen a alto nivel, y que tienen una acumulación de calor que incluso no es considerablemente baja.

Ejemplo 3

En este ejemplo se hicieron ensayos comparativos para investigar qué productos eran producidos con un cierto número de diferentes cauchos sintéticos a base de dienos conjugados, cuando los cauchos eran maleinizados por el procedimiento según la invención. El mezclador continuo usado fue el extrusor de tornillo descrito en el ejemplo 1. En cada caso se usó una solución de anhídrido maleico en acetona, con relación en peso AM/disolvente igual a 1:16, al tiempo que la temperatura de la masa de caucho que se ponía en contacto con la solución de AM era invariablemente igual a 2.5.67.



130°C.

Se examinaron los siguientes cauchos:

Un caucho de estireno-butadieno con contenido de estireno igual al 23% en peso, obtenido por polimerización en emulsión, y denominado SBR en lo sucesivo.

Un caucho de cis-1,4-poliisopreno que tenía un contenido de cis-1,4 igual al 92% y estaba extendido con 20% en peso de aceite nafténico, denominado IR (I) en lo sucesivo.

Un caucho de cis-1,4-poliisopreno que tenía un contenido de cis-1,4 igual al 98%, denominado IR(II) en lo sucesivo.

Se elaboraron mezclas con el caucho no maleinizado, como control, así como con el correspondiente aducto con AM, siendo la composición la que se indica en la siguiente tabla 4.

Tabla 4

	<u>SBR</u>	<u>IR(I)</u>	<u>IR(II)</u>
20	Polímero, o aducto de polímero y AM	100	
	Negro de humo de horno, de alta abrasión	50	
	Oxido de cinc	5	
	Acido esteárico	3	
25	Antioxidante [®]	2	

2.5.67.

- 20 - 340824



Tabla 4 (Cont.)

	<u>SBR</u>	<u>IR(I)</u>	<u>IR(II)</u>
Cera de parafina	1,5	-	-
Acelerador	1,4 ^{**}	0,6 ^{***}	0,8 ^{***}
5 Azufre	1,75	2,0	2,25

* Véase tabla 1.

10 ** Mezcla de 0,8 partes en peso de N-oxidietilén-2-benzotiazol, tal como sulfenamida, y 0,6 partes en peso de difenilguanidina.

*** Véase tabla 1.

15 Se examinaron las propiedades de las mezclas no vulcanizadas antes indicadas. Después se vulcanizaron las mezclas, y se determinaron luego las propiedades de los vulcanizados así obtenidos. Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla 5.

340824

2.5.67.

Tabla 5

	SBR	SBR-AM	IR(I)	IR(I)-AM	IR(II)	IR(II)-AM
<u>Polímero</u>						
Plast. Hoekstra, unidades Hoekstra	0,35	0,26	0,60	0,54	0,54	0,50
AM combinado, p%	-	0,55	-	0,47	-	0,55
<u>Mezcla de caucho no vulcanizado</u>						
Plast. Hoekstra, 100°C. unidades Hoekstra	0,41	0,42	-	-	0,54	0,60
Viscosidad Mooney, 100°C, unidades Mooney	52	56	52	49	65	70
Tensión máxima, kg/cm ²	4,0	6,0	2,5	5	2,5	10
Deformación correspondiente, %	100	100	180	1150	60	1000
Alargamiento a la rotura, %	500	650	380	1150	1700	1000
<u>Vulcanizado</u>						
Tiempo de vulcanización a 145°C, min	35	45	20	18	12	15
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	260	260	235	235	255	285
Módulo al 300%, kg/cm ²	140	160	90	95	145	135
Alargamiento a la rotura, %	530	460	650	670	480	570
Acumulación de calor, °C	46	46	22	19,5	23,5	20,5



2.5.67.

- 2 -

340824



Los resultados obtenidos con los cauchos anteriores muestran también, de nuevo, que las propiedades de resistencia de los cauchos maleinizados, en estado no vulcanizado, se perfeccionan considerablemente, al tiempo que las propiedades del vulcanizado no son afectadas de modo adverso. Una característica sobresaliente es que, de nuevo, la acumulación de calor en los vulcanizados no se deteriora, sino que incluso se perfecciona en el caso de los vulcanizados IR; ello indica claramente que con el método según la invención se suprime totalmente, o de forma sustancialmente total, la formación de gel compacto.

Ejemplo 4

En este ejemplo se compararon las propiedades de tensión-deformación de un caucho de cis-1,4-poliisopreno, maleinado según la invención, con las de un cierto número de cauchos no maleinizados, incluyendo un caucho natural de buena calidad. Las medidas se efectuaron en todos los casos con mezclas de caucho no vulcanizado que contenían 50 p% de negro de humo de horno de alta abrasión.

2.5.67.

Tabla 6

Polímero	Propiedades de tensión-deformación a 23°C		Propiedades de tensión-deformación a 70°C	
	Energía en crudo (julios/cm ²)	Alargamiento a la rotura, %	Energía en crudo (julios/cm ²)	Alargamiento a la rotura, %
IR [⊕]	0,5	250	0,4	450
IR(II) ^{⊕⊕}	3,0	1250	0,6	500
NR ^{⊕⊕⊕}	7,5	700	1,0	650
IR-AM ^{⊕⊕⊕⊕}	6,0	900	2,0	1000

⊕ cis-1,4-poliisopreno que tiene un contenido de cis-1,4 igual al 92%.

⊕⊕ cis-1,4-poliisopreno que tiene un contenido de cis-1,4 igual al 98% (véase ejemplo 3).

⊕⊕⊕ Calidad de caucho natural: RSS III.

⊕⊕⊕⊕ IR que contiene 0,3% en peso de AM, hecho según la invención.

340824



22 MAY 1967



Las propiedades halladas indican que la maleinización según la invención produce productos que son comparables con el caucho natural, respecto a la aptitud para el tratamiento en estado no vulcanizado, a 23°C. A 70°C, el producto maleinizado es, desde luego, claramente superior a los otros cauchos examinados; la buena aptitud para el tratamiento a 70°C tiene particular importancia en la práctica, ya que 70°C es una temperatura normal de tratamiento de los cauchos.

10 Ejemplo 5

Este ejemplo muestra que también se pueden obtener buenos resultados con una técnica de preparación de concentrados, en la que se prepara un aducto con AM que contiene una cantidad de AM combinado mayor que la deseada para el producto final, tras lo cual se diluye el aducto con AM, con caucho no maleinizado, formando un producto que tiene el contenido deseado de AM.

Se preparó un aducto con AM, que tenía 0,6 p% de AM, a partir de un caucho de cis-1,4-poliisopreno (IR) que tenía un contenido de cis-1,4 igual al 92%, en un caso preparando primero un aducto con AM que tenía 3,5 p% de AM, por el método según la invención, y extendiendo luego el aducto con IR no maleinizado, hasta obtener un IR que tenía un contenido de AM combina-

25
2.5.67.

340824



nado igual a 0,6 p% de AM; y en otro caso preparando directamente un aducto de esta clase, por el método según la invención. De nuevo, se elaboraron mezclas de caucho con los productos resultantes, y la composición de estas mezclas puede verse en la tabla 1 del ejemplo 1. A título de comparación, se examinaron las propiedades de las mismas formulaciones a base de IR no maleinizado, y a base de un caucho natural de buena calidad (RSS III).

10 Después se vulcanizaron las mezclas de caucho durante 20 min a 145°C, y se determinaron las propiedades de los vulcanizados resultantes.

340824

Tabla 7

	IR con 0,6 AM de IR con 3,5 AM	IR con 0,6 AM, directo	IR	NR (RSS III)
<u>Mezcla no vulcanizada</u>				
Tensión máxima, kg/cm ²	9,0	15	3,0	15
Deformación correspondiente, %	750	1100	60	850
Alargamiento a la rotura, %	750	1100	280	850
<u>Vulcanizado</u>				
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	250	255	255	290
Módulo al 300%	120	125	115	190
Alargamiento a la rotura, %	600	550	580	500
Acumulación de calor, °C	21,5	18	22	23

2.5.67.

340824

22 W



22 MAY 1967



Los datos obtenidos muestran que se consiguen buenos resultados incluso con la técnica del concentrado, aunque se prefiere el método directo, particularmente para obtener vulcanizados con poca acumulación de calor.

5

Ejemplo 6

En este ejemplo se examinó la influencia del método de maleinización sobre las propiedades del producto. Para este fin se efectuaron tres experiencias de ensayo, dos experiencias de ensayo usando procedimientos que difieren esencialmente del procedimiento según la invención, y efectuando la tercera experiencia de ensayo por el procedimiento según la invención.

10

En los tres casos se hizo uso de un Ko-Kneader del tipo PR-46, diseñado por Buss A.G. (Basilea), y descrito en el artículo antes mencionado, de la Revue Générale du Caoutchouc, 39, nº 10 (1962), págs. 1561 a 1576. Este Ko-Kneader tenía en el cuerpo dos filas de 20 excéntricas, y una fila de 24 excéntricas, y tenía una longitud de 36 cm, un diámetro medio de 4,6 cm y una velocidad de 30 a 60 rpm.

15

20

En los ensayos 1 y 2 se introdujeron simultáneamente en la abertura de alimentación del aparato una solución de anhídrido maleico en cloroformo, y un caucho de cis-1,4-poliisopreno que tenía un contenido

25

2.5.67.

340824

22 MAY 1967

de cis-1,4 igual al 92%, y una viscosidad intrínseca (V.I.) igual a 6 dl/g. La relación en peso AM/disolvente fue igual a 1:10, y la temperatura de reacción fue igual a 20°C.

5 En el ensayo 3 se usó un Ko-Kneader Buss que tenía inyección de líquido; en este ensayo se volvió a usar una solución de AM en cloroformo, siendo la relación en peso AM/disolvente igual a 1:10, de nuevo. La temperatura de la masa de caucho que se puso en con-
10 tacto con la solución inyectada fue igual a 50°C. Este valor es relativamente bajo, pero se eligió esta temperatura para obtener una comparación lo más satisfactoria posible con los ensayos 1 y 2, que tenían una temperatura de reacción igual a 20°C.

15 Las mezclas de caucho fueron elaboradas según la formulación dada en la tabla 1 del ejemplo 1. Los vulcanizados se prepararon por vulcanización de las mezclas de caucho durante 20 min, a 145°C. Los datos obtenidos se resumen en la siguiente tabla.8.

340824

2.5.67.

2.5.67.

Tabla 8

<u>Polímero</u>	1	2	3	Control
AM combinado, p%	0,25	0,50	0,50	
<u>Mezcla de caucho no vulcanizado</u>				
Tensión máxima, kg/cm ²	15	13	13	3
Deformación correspondiente, %	250	300	520	60
Alargamiento a la rotura, %	250	300	520	280
<u>Vulcanizado</u>				
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	175	190	260	255
Módulo, kg/cm ²	150	140	125	120
Alargamiento a la rotura, %	330	350	580	560
Acumulación de calor, °C	29	30	22	22

340824

22



22 MAY 1967



Los datos anteriores muestran que en los ensayos 1 y 2 se obtuvo, desde luego, un producto que tenía una aptitud perfeccionada para el tratamiento, pero que las propiedades de los productos vulcanizados se habían deteriorado visiblemente, en comparación con las del control, es decir, un vulcanizado a base de caucho no maleinizado. En particular, la acumulación de calor llegó a valores que serían inaceptablemente altos en la práctica. Estos altos valores indican la formación de cantidades indeseablemente grandes de gel compacto. En el ensayo 3, en el que se preparó el aducto de AM por el método según la invención, se obtuvo también un producto que tenía una aptitud perfeccionada para el tratamiento, pero en este caso se conservaron completamente las buenas propiedades del vulcanizado.

2.5.67.

340824



1.- Procedimiento para preparar productos de reacción de un caucho sintético a base de dienos conjugados, con anhídrido maleico, que comprende: (a) introducir el caucho sintético en un mezclador; (b) masticar allí el polímero, a una temperatura de 50 a 300°C; (c) inyectar en el polímero que se está masticando una solución de anhídrido maleico, haciendo reaccionar la masa de caucho con al menos 0,01 partes en peso de anhídrido maleico por 100 partes en peso de caucho.

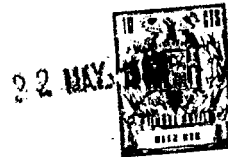
10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se usa un extrusor de tornillo, como mezclador continuo.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la masa de caucho masticado se pone en contacto con la solución inyectada de anhídrido maleico, a una temperatura de 150 a 250°C.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la temperatura de reacción es de 200 a 250°C.

20 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se hace reaccionar la masa de caucho con no más de 2,5 partes en peso de anhídrido maleico por 100 partes en

23
2.5.67.



peso de caucho:

5 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque se hace reaccionar de 0,05 a 1 parte en peso de anhídrido maleico con 100 partes en peso de caucho.

7.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque se hace reaccionar de 0,1 a 0,3 partes en peso de anhídrido maleico con 100 partes en peso de caucho.

10 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción de maleinización se efectúa en presencia de un compuesto que produce radicales libres.

15 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el caucho sintético usado es un cis-1,4-poliisopreno que tiene un contenido de cis-1,4 mayor del 80%.

20 10.- Procedimiento para producir artículos, caracterizado porque se hace uso de un producto de reacción entre un caucho sintético y anhídrido maleico,

11.- Procedimiento para preparar productos de reacción de un caucho sintético a base de dienos conjugados, con anhídrido maleico.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan

340824



22

y para los fines que se han especificado.

La presente memoria consta de treinta y cuatro hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

22 MAY 1968

P.A.

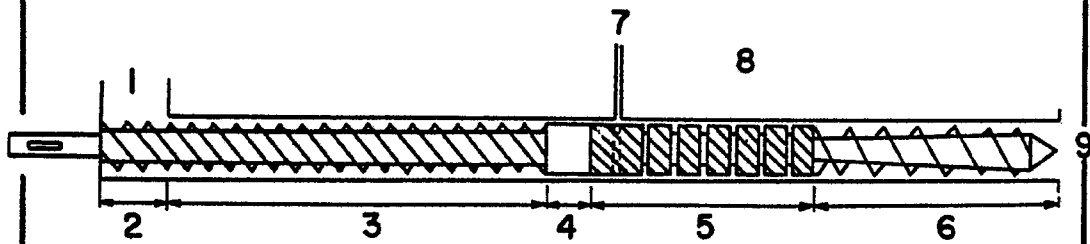
Alberto de Elzabiz
Por Poder

340824

P.2 MAX.



340824



Alberto de Elsther
Erf. Dooden