

3 4 6 5 4 6

P.- 36.654

B.908  
Case 2800 HGL(LJR)

**Memoria descriptiva**

8 ENE 1968



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de ETHYL CORPORATION

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en 330 South Fourth Street, Richmond, Virginia, Estados Unidos de América.

por: "UN METODO DE ESTABILIZAR POLI-CIS-BUTADIENO" (Clase Internacional C08d).

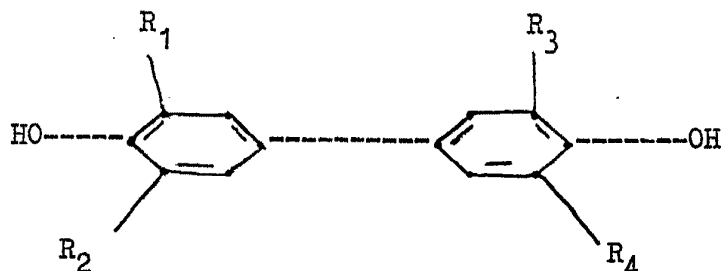
27.12.67



Este invento se refiere a composiciones estabi-  
 lizadas de poli-cis-butadieno las cuales son resistentes  
 a la despolimerización durante el almacenamiento antes de  
 la vulcanización. El poli-cis-butadieno tiene propiedades  
 5 que lo hacen especialmente adecuado para la fabricación de  
 neumáticos. Los neumáticos de poli-cis-butadieno tardan  
 en desgastarse aproximadamente un 30 por ciento más que un  
 neumático equivalente hecho de caucho SBR (Caucho de Esti-  
 reno y Butadieno). Por otra parte, el uso del poli-cis-bu-  
 20 tadieno permite el uso de un aceite extendedor que supera  
 a la que se considera práctica para el caucho SBR. No obs-  
 tante, pese a sus muchas ventajas, el uso del poli-cis-bu-  
 tadieno no deja de tener sus inconvenientes. Uno de ellos  
 es la extrema inestabilidad del polímero sin vulcanizar re-  
 15 cién fabricado, hacia la despolimerización. La viscosidad  
 del polímero no estabilizado disminuye rápidamente, y en  
 un breve espacio de tiempo deja de ser apto para ulterior  
 preparación. Existe por tanto la necesidad de un estabili-  
 zador que inhiba eficazmente la despolimerización durante  
 20 el periodo de tiempo que transcurre desde que el poli-cis-  
 butadieno es primeramente fabricado, hasta que es combina-  
 do con otros ingredientes y vulcanizado.

De acuerdo con el invento, se proveen composicio-  
 nes de poli-cis-butadieno estabilizadas que contienen una  
 25 cantidad sustancial de poli-cis-butadieno sin vulcanizar  
 y una cantidad -suficiente para inhibir la despolimeriza-  
 ción de dicho poli-cis-butadieno- de un 4,4'-bisfenol cuya  
 fórmula es

**346546**



5

10

15

en que  $R_1$  y  $R_3$  son radicales seleccionados del grupo compuesto por radicales alcoholo alfa-ramificados que contienen 3-20 átomos de carbono, radicales cicloalcoholo que contienen 6-20 átomos de carbono y radicales aralcoholo alfa-ramificados que contienen 8-20 átomos de carbono, y  $R_2$  y  $R_4$  son radicales seleccionados del grupo compuesto por radicales alcoholo que contienen 1-20 átomos de carbono, radicales cicloalcoholo que contienen 6-20 átomos de carbono y radicales aralcoholo que contienen 7-20 átomos de carbono.

Algunos ejemplos de estos compuestos son:

20

25

- 4,4'-bis(2-ciclohexil-6-isopropilfenol)
- 4,4'-bis[2-metil-6-(alfa, alfa-dimetilbenzil)fenol]
- 4,4'-bis(2-metil-6-terciario-butilfenol)
- 4,4'-bis[2-metil-6-(alfa-metilbenzil)fenol]
- 4,4'-bis(2-metil-6-secundario-dodecilfenol)
- 4,4'-bis(2-isopropil-6-secundario-butilfenol)
- 4,4'-bis(2-ciclohexil)-6-terciario-butilfenol)
- 4,4'-bis[2-etil-6-(alfa, alfa-dimetilbenzil)fenol]

En una realización muy preferida,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  de la fórmula I se seleccionan del grupo compuesto por radicales alcoholo alfa-ramificados que contienen 3-20 átomos de carbono, radicales cicloalcoholo que contienen 6-20 átomos de carbono, y radicales aralcoholo alfa-ramificados

30



que contienen 8e20 átomos de carbono. Una radical alfa-ra-  
mificado es uno que está unido al núcleo de fenol a través  
de un átomo de carbono secundario o terciario. Algunos ejem-  
plos de estos 4,4'-bisfenoles muy preferidos son:

- 5                   4,4'-bis(2,6-di-secundario-butilfenol)
- 4,4'-bis(2,6-di-secundario-eicosilfenol)
- 4,4'-bis[2,6-di(alfa-metilbenzil)fenol]
- 4,4'-bis(2,6-di-secundario-amilfenol)
- 4,4'-bis[2,6-di(alfa-metil-3,5-di-terciario-butil
- 10                benzil)fenol]
- 4,4'-bis(2,6-di-terciario-butilfenol)
- 4,4'-bis(2,6-diisopropilfenol)
- 4,4'-bis(2,6-diciclohexilfenol)
- 4,4'-bis(2,6-di-terciario-deceilfenol)

15                   La realización más preferida es el 4,4'-bis(2,6-  
di-terciario-butilfenol).

                  Con objeto de apreciar de un modo más completo  
el problema que resuelve este invento, será de utilidad re-  
sumir brevemente las fases de fabricación del poli-cis-bu-  
20                tadieno. El polímero se prepara normalmente en un disolven-  
te inerte tal como benceno o tolueno. Se añade al disolven-  
te un catalizador del tipo de alcoholo de aluminio y se ha-  
ce pasar butadieno a la solución. El butadieno se polime-  
25                riza rápidamente para formar una solución de poli-cis-buta-  
dieno. Generalmente, el catalizador usado es luego hidro-  
lizado, haciéndolo inactivo. A la solución resultante de  
poli-cis-butadieno se la denomina "cemento". En ese momen-  
to puede añadirse al "cemento" un agente de extensión de  
aceite, aunque ello puede hacerse en una fase posterior.  
30                Cuando se emplea un agente de extensión, se usa generalmen-



te en cantidades comprendidas entre 5 y 50 partes por 100 partes de elastómero en la composición. Cuando el elastómero es de más del 90 por ciento de poli-cis-butadieno, esto representa aproximadamente lo mismo que entre 5 y 50 partes por cada 100 partes de poli-cis-butadieno. En la fase siguiente se separa el disolvente original del "cemento", quedando lo que se denomina "grumos". Inmediatamente antes de esa operación es cuando se añaden los estabilizadores de la despolimerización que acaban de describirse. Si el "cemento" no es estabilizado antes de la separación del disolvente, se despolimerizará rápidamente, con lo que resultará un producto que no puede ser usado, Por consiguiente, los estabilizadores que acaban de describirse son añadidos al "cemento" en una cantidad suficiente para retardar la despolimerización del poli-cis-butadieno no vulcanizado. Usualmente puede obtenerse suficiente inhibición con una cantidad del inhibidor de este invento comprendida entre el 0,05 y el 3 por ciento en peso, basado en el peso del poli-cis-butadieno que entra en la composición. Una concentración especialmente útil es la comprendida entre aproximadamente el 0,1 y el 2 por ciento en peso, y el margen más útil es el comprendido entre aproximadamente el 0,2 y el 1 por ciento en peso de estabilizador.

A continuación de la adición del estabilizador puede separarse el disolvente del "cemento". Esto se logra usualmente añadiendo el "cemento" a agua hirviendo, haciendo que el disolvente sea reparado por destilación junto con el agua. Los "grupos" se separan del agua y entonces, puesto que están ya estabilizado, pueden ser almacenados durante un largo período de tiempo antes de mezclar y vulca-



nizar. Cuando el fabricante tiene dispuestos para su uso los "grumos" extendidos con aceite o crudos, la mezcla con otros ingredientes que se añaden normalmente al caucho tales como azufre, agente acelerante, carga, antioxidante, pigmento, negro de humo, y similares. Ese mezclado se efectúa usualmente en una máquina mezcladora tal como una mezcladora Bambury. Al caucho mezclado se le da luego la forma que se desee y a esas formas con los demás componentes del artículo final incorporados se les da la forma final. Luego se calienta a una temperatura de vulcanización durante un período de tiempo predeterminado, obteniéndose el producto vulcanizado acabado. En el caso de neumáticos, esa vulcanización se lleva a cabo en un molde. El periodo crítico en el anterior procedimiento al cual se refiere este invento es el correspondiente a la estabilización del poli-cis-butadieno no vulcanizado desde inmediatamente después de la polimerización hasta la combinación y vulcanización. Después de la vulcanización hay muchos antioxidantes conocidos que pueden proteger al poli-cis-butadieno vulcanizado contra la oxidación. La composición del invento impide la despolimerización durante el período crítico de almacenamiento sin vulcanizar y, además, no interfiere con el curado durante la vulcanización.

Existen y pueden encontrarse en el comercio muchos antioxidantes que proporcionarán protección en diversos grados para el caucho vulcanizado, incluyendo el poliacisebutadieno vulcanizado. Entre ellos están: el 2,2'-metileno bis(4-metil-6-terciario-butilfenol); el 2,6-di-terciario-butil-p-cresol; la fenil-beta-naftilamina; el p-nitrofenil fosfito. No obstante, incluso aunque esos materia-

27.12.67



les pueden comunicar a los cauchos vulcanizados un grado suficiente de resistencia a la oxidación, no son suficientemente eficaces para evitar la despolimerización del poli-cis-butadieno no vulcanizado.

5                    Los compuestos de este invento no son nuevos, Pueden ser preparados por métodos conocidos en la técnica Uno de tales métodos figura descrito en la Patente para los EE.UU. número 2.785.188, en que un 2,6-dialcohol-4-halofenol es copulado empleando un catalizador de cobre, para dar la correspondiente difenoquinona. Esta es a su vez reducida a 4,4'-bisfenol. Otro método adecuado consiste en oxidar al aire el fenol 2,6-disustituído apropiado usando un catalizador tal como KOH, complejo de cloruro cuproso y piridina, y similares. La oxidación hace que se copule el fenol formando una difenoquinona que es luego reducida al 4,4'-bis(2,6-dihidrocarbilsfenol) deseado.

10

15

                  Algunos compuestos de este invento han sido también sugeridos como antioxidantes para la gasolina (vease la Patente para los EE.UU número 2.785.188) y para aldehidos (véase la Patente Británica número 687.293). No obstante, el modo simple de oxidación implicado en estas aplicaciones no sugeriría el alto grado de eficacia de los compuestos para impedir la despolimerización de poli-cis-butadieno no vulcanizado.

20

                  El grado extremo de eficacia de los 4,4'-bis-2,6-(dihidrocarbils bisfenoles) para impedir la despolimerización del poli-cis-butadieno no vulcanizado se pone fácilmente de manifiesto por medio de un Ensayo de Viscosidad Mooney con Envejecimiento en Estufa. Este ensayo demuestra además la gravedad del problema de la despolimerización ya

25

30



que en algunos casos, cuando se emplean compuestos que se sabe que son buenos antioxidantes, el poli-cis-butadieno se despolimeriza durante el ensayo hasta un estado casi líquido.

5 Los ensayos se efectuaron como sigue. A una solución del 10 por ciento en peso de poli-cis-butadieno no vulcanizado en benceno se añaden 37,5 partes por 100 partes (pcc) de poli-cis-butadieno de un agente de carga de extensión de aceite (Philrich Nº 5 - Phillips Petroleum Company)

10 A continuación de esto se añade la concentración deseada del inhibidor de la despolimerización elegido y se agita la mezcla. La solución de benceno es luego añadida lentamente a agua hirviendo agitada intensamente y se destila el benceno en corriente de vapor de agua, quedando los

15 "grumos" extendidos con aceite y húmedos conteniendo el inhibidor de la despolimerización elegido. Se separan los "grumos" del agua y se desecan en una estufa de vacío a 100°C a unos 200 mm de Hg durante 5 horas. Los "grumos" secos son luego laminados en hojas de unos 12,7 mm de grueso.

20 La hoja es cortada en varias muestras para ensayo de unos 50,8 mm de diámetro, y en una de ellas se determina la Viscosidad Mooney. Las muestras restantes se meten en una estufa de circulación de aire a 70°C. Se sacan muestras al cabo de 1, 3, 5 y 7 días, y se determina la disminución

25 de la Viscosidad Mooney. Esa disminución se expresa en términos del porcentaje que se conserva de la Viscosidad Mooney original. Esta es una medida del grado de despolimerización del poli-cis-butadieno.

30 El ensayo anterior fué realizado comparando el efecto de inhibición de la despolimerización del 4,4'-bis

27.12.67

346546



(2,6-di-terciario-butilfenol) en la prueba número 1 con el de otros materiales (pruebas 2-7) conocidos como anti-oxidantes eficaces para el caucho vulcanizado. En la tabla que sigue se consignan los resultados obtenidos.

	<u>Aditivo</u>	<u>Concen- tración (ppc)</u>	<u>% de Conserva- ción de la Vis- cosidad Mooney</u>			
			<u>Días</u>			
			<u>1</u>	<u>3</u>	<u>5</u>	<u>7</u>
5						
10	1. 4,4'-bis(2,6-di- <u>terciario</u> -butilfenol) (invento)	0,2	92	51	37	35
		0,3	97	-	70	49
		0,5	92	87	84	74
		1,0	95	90	79	71
	<u>Pruebas de Composiciones</u>					
15	2. tio bisfenol alcoholado	1,0	65	52	39	35
	3. 2,2'-metileno bis-(4-metil-6-terciario-butilfenol)	1,25	67	43	36	29
	4. butilterciario fenoles mez- clados con puentes de meti- leno	1,0	69	51	43	37
20	5. N,N'-bis(1-metil-heptil)-p- fenileno-diamina	1,0	75	62	62	60
	6. p-nonilfenilfosfito	1,25	56	39	46	41
	7. N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil) p-fenilenodiamina	1,0	82	57	54	57

La anterior tabla muestra que el estabilizador del invento es de notable capacidad para inhibir la despolimerización del poli-cis-butadieno. Son apreciablemente más eficaces para concentraciones de tan sólo 0,3 ppc que los antioxidantes para caucho conocidos para concentraciones unas cuatro veces mayores. Ello es debido a que el modo de deterioro del poli-cis-butadieno no vulcanizado es total-  
mente diferente del modo de deterioro normal por oxidación



5 del caucho vulcanizado. Cuando se deteriora el caucho vulcanizado, en vez de experimentar una disminución en la Viscosidad Mooney, presenta una pérdida de resistencia a la tracción, conservación del alargamiento y tiende a hacerse duro y quebradizo. Así, el tipo de protección que se requiere es diferente, lo que explica el por qué de que muchos materiales aceptados comercialmente como antioxidantes para caucho vulcanizado no sean suficientemente eficaces como inhibidores de la despolimerización del poli-cis-butadieno no vulcanizado.

10 Los estabilizadores son de máxima eficacia en poli-butadieno que tenga un algo contenido en "cis". De preferencia, los elastómeros contienen más del 90 por ciento de poli-cis-butadieno. La eficacia de los presentes estabilizadores es más sorprendente en poli-butadienos que  
15 contengan el 95 por ciento o más de estructura "cis", No obstante, los estabilizadores pueden ser empleados ventajosamente en elastómeros no vulcanizados de más bajo contenido en poli-cis-butadieno. Son eficaces en composiciones  
20 de elastómero no vulcanizado que contengan hasta tan sólo el 40 por ciento de poli-cis-butadieno. Son de máxima utilidad en composiciones de elastómero no vulcanizado que contengan del 90 al 95 por ciento o más de poli-cis-butadieno.

25 Los estabilizadores del presente invento se mezclan muy facilmente con el poli-cis-butadieno mientras el poli-cis-butadieno está todavía en el disolvente usado en la fase de polimerización. Como se ha dicho en lo que antecede, pueden usarse cantidades comprendidas entre aproximadamente el 0,5 y el 3 por ciento en peso, basado en el peso  
30

27.12.67



de poli-cis-butadieno. Se prefieren concentraciones comprendidas entre el 0,2 y el 1 por ciento en peso. Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar la manera en que se añaden los estabilizadores al poli-cis-butadieno recién preparado. Todas las partes lo son en peso a menos que se especifique de otro modo.

#### EJEMPLO 1

En un recipiente para reacción a presión dotado de medios para agitación, calentamiento y enfriamiento, con medios para medir la temperatura y provisto de una atmósfera inerte de nitrógeno se añadieron 75.000 partes de benceno, 50 partes de triisobutil aluminio (como una solución al 20 por ciento en benceno) y 25 partes de tetrayoduro de titanio. Se cierra el recipiente herméticamente y se añaden 9,300 partes de butadieno. La masa de reacción agitada es mantenida a 50°C durante un período de 2 horas, al cabo del cual se añade isopropanol en cantidades suficiente para desactivar el catalizador. La mezcla resultante comprende una solución de benceno que contiene unas 8,375 partes de poli butadieno de aproximadamente el 95 por ciento de estructura "cis". En ese momento se añaden 42 partes de 4,4'-bis(2,6-di-terciario-butilfenol) y 3.100 partes de aceite extendedor (Philrich N° 5) y se mezclan a fondo en la solución. La masa de reacción es luego conducida lentamente a un segundo recipiente que contiene agua hirviendo intensamente agitada. El benceno y el agua destilan juntos, dejando una mezcla de "grumos" de poli-cis-butadieno extendidos con aceite no vulcanizados que contienen aproximadamente el 0,5 por ciento de 4,4'-bis(2,6-di-terciario-butilfenol). Esos "grumos" son recuperados usando un filtro de

346546



tambor rotativo, y es comprimido en balas. Entonces es estable contra despolimerización durante el período de almacenamiento antes de la mezcla final, de la fabricación y de la vulcanización.

5

EJEMPLO 2

En el recipiente de reacción del Ejemplo 1 se ponen 75.000 partes de benceno y 75 partes de un catalizador que tiene la siguiente composición:

10

Triisobutil aluminio	70%
Iodo	20%
Tetrayoduro de titanio	10%

15

El recipiente barrido con nitrógeno es cerrado herméticamente y se pone en funcionamiento el agitador. Se calienta a 50°C y se bombean a su interior 9.300 partes de butadieno. Se agita la mezcla durante una hora a 50°C y luego se desactiva el catalizador con isopropanol. A continuación se añaden 84 partes de 4,4'-bis(2,6-diciclohexilfenol) y 4.180 partes de Philrich Nº 5. Los "grumos" de poli-cis-butadieno no vulcanizados estabilizados son recuperados como en el ejemplo 1.

20

EJEMPLO 3

25

En el recipiente de reacción del Ejemplo 1 se ponen 90.000 partes de disolvente (70% de hexano, 30% de benceno), 178 partes de sesquicloruro de etil aluminio y 20,8 partes de cloruro cobaltoso. El recipiente barrido con nitrógeno es cerrado herméticamente y enfriado a 5°C. A continuación se bombean a su interior 9.720 partes de butadieno y se agita en el recipiente a 5°C durante 6 horas. Esto da por resultado la conversión de un 90 por ciento de butadieno en un elastómero que contiene aproximadamente el

30

27.12.67

346546



95 por ciento de poli-cis-butadieno. Se añade isopropanol en cantidad suficiente para desactivar el catalizador y luego se añaden 175 partes de 4,4'-bis(2,6-di-secundario-butilfenol). Los "grumos" de poli-cis-butadieno estabilizados son recuperados como en el ejemplo 1.

#### EJEMPLO 4

En el recipiente de reacción del Ejemplo 1 se añaden 100.000 partes de benceno, 24 partes de cloruro de dietil aluminio y 0,2 partes de cloruro cobaltoso. El recipiente barrido con nitrógeno es cerrado herméticamente y enfriado a 10°C. Luego se bombean a su interior 10.000 partes de butadieno. Se agita la mezcla a 10°C durante 5 horas, y se añade el isopropanol para desactivar el catalizador. A continuación de esto se añaden 18 partes de 4,4'-bis [2,6-di(alfa-metilbencil)fenol] y se recupera el poli-cis-butadieno no vulcanizado estabilizado, como en el Ejemplo 1.

La preparación del poli-cis-butadieno descrita en los ejemplos ilustra el método más fácil y el momento para añadir los presentes estabilizadores. Los medios para hacer elastómeros que contengan poli-cis-butadieno son bien conocidos en la técnica. (Encyclopedia of Polymeric Science and Technology, Vol. II, Interscience Publishers, Nueva York, 1965). Por otra parte, es evidente que en los ejemplos puede usarse, con buenos resultados, cualquiera de los estabilizadores anteriormente citados y descritos.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Los Estados Unidos de América el 31 de Octubre de 1966 con el número 590.471, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



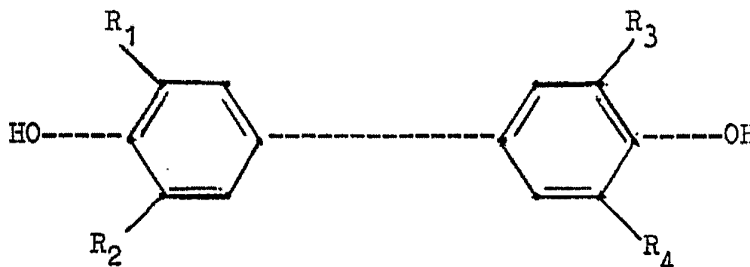
N O T A

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:

5

1.- Un método de estabilizar poli-cis-butadieno caracterizado por añadir a una cantidad sustancial de poli-cis-butadieno no vulcanizado una cantidad secundaria, suficiente para inhibir la despolimerización, de un 4,4'-bis-fenol que tiene la fórmula:

10



15

en que R<sub>1</sub> y R<sub>3</sub> son radicales seleccionados del grupo compuesto por radicales alcoholo alfa-ramificados que contienen 3-20 átomos de carbono, radicales cicloalcoholo que contienen 6-20 átomos de carbono y radicales aralcoholo alfa-ramificados que contienen 8-20 átomos de carbono, y R<sub>2</sub> y R<sub>4</sub> son radicales seleccionados del grupo compuesto por radicales alcoholo que contienen 1-20 átomos de carbono, radicales cicloalcoholo que contienen 6-20 átomos de carbono, y radicales aralcoholo que contienen 7-20 átomos de carbono.

20

25

2.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el citado 4,4'-bis-fenol es 4,4'-bis(2,6-di-terciario-butilfenol).

30

3.- Un método según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que la composición, excluido el

346546



agente de extensión, contiene al menos el 40 por ciento de poli-cis-butadieno y del 0,05 al 3 por ciento en peso, basado en el peso de poli-cis-butadieno, de dicho 4,4'-bis(2,6-di-terciario-butilfenol).

5                   4.- Un método según la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que la composición contiene adicionalmente de 5 a 50 partes de un agente de extensión por cada 100 partes de elastómero.

10                   5.- Un método según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que la composición, excluido el agente de extensión, contiene al menos el 90 por ciento de poli-cis-butadieno y del 0,1 al 2 por ciento de dicho 4,4'-bis(2,6-di-terciario-butilfenol).

15                   6.- Un método según la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que la composición contiene adicionalmente de 5 a 50 partes de un agente de extensión por cada 100 partes de poli-cis-butadieno.

20                   7.- Un método de estabilizar poli-cis-butadieno. Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid,

\* 8 ENE. 1968

P.A.

Alberto de Eizaburu  
Por Poder

25

346546