

34707



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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

BRIDGESTONE TIRE COMPANY LIMITED

entidad japonesa, domiciliada en No. 1-1,
1-Chome, Kyobashi, Chuo-Ku, Tokyo, Japón,
relativa a:

"METODO PARA AUMENTAR LA RESISTENCIA DE UN
POLIMERO"

=====

Inventores: Toshio Yoshimoto, Takaaki Imamura,
Kazuo Tanaka y Arata Miyagi

Prioridad: Solicitud de patente en Japón nº
72,485/66 de fecha 3 noviembre 1966.

347071



MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Esta invención se refiere a un método para incrementar la resistencia en crudo de un polímero de tipo caucho o "cauchotoso", mejorando sus propiedades. Por "resistencia en crudo" se quiere designar en esta memoria la resistencia a la tracción de un polímero cauchotoso de olefinas o de una composición cauchotosa no vulcanizada. - - -

10. Es bien conocido que la falta de la resistencia en crudo de los cauchos, no vulcanizados supone varios obstáculos al proceso de producción de artículos de caucho. Por ejemplo, los cauchos sintéticos que tienen baja resistencia en crudo no se pegan fuertemente alrededor de un cilindro cuando se tratan sobre el cilindro de calefacción. Esto se llama "fenómenos de formación de bolsas en el cilindro".

15. Por ello, es casi imposible manipular tales cauchos sintéticos solos, especialmente polibutadieno y poliisopreno, sin mezclarles polímeros que tengan una alta resistencia en crudo. Estos defectos impiden un alto grado de desarrollo de la industria de los cauchos sintéticos aunque tales cauchos sintéticos tienen varias propiedades superiores

20.



- en comparación con un caucho natural. Como otro ejemplo, incluso cuando un caucho natural, que tiene la resistencia en crudo más elevada entre los polímeros cauchotosos, se utiliza para producir cubiertas radiales de neumáticos, la resistencia en crudo es aún más insuficiente y se observa la
5. fluencia indeseada del caucho bajo esfuerzos y por ello surgen dificultades en el proceso de formación de un bandaje crudo de cubierta radial. Tales desventajas son obstáculos para el desarrollo de una producción de cubiertas a alta velocidad. Aunque, como se ha mencionado anteriormente, la
10. falta de la resistencia en crudo es un gran obstáculo para el tratamiento fácil de cauchos es muy difícil eliminar tal defecto sin disminuir las distintas propiedades requeridas en los artículos de caucho, especialmente en las cubiertas.
15. Actualmente, no puede obtenerse la suficiente resistencia en crudo por medio del método conocido, por ejemplo por el incremento del peso molecular de los polímeros cauchotosos, la alteración de las condiciones de las laminadoras de cilindros o de la fórmula de composición, pero puede alcanzarse
20. cierta pequeña mejora. - - - - -

Es un propósito de esta invención, por ello, proporcionar una nueva composición vulcanizable cauchotosa que tenga una mayor resistencia en crudo. - - - - -

25. Otro propósito de la invención es proporcionar un método para incrementar la resistencia en crudo de los polímeros cauchotosos. - - - - -

Otro propósito de la invención es proporcionar una



composición de caucho curado o vulcanizado, adecuada para artículos de caucho especialmente para cubiertas, que tenga propiedades mejoradas, por ejemplo mejor resistencia al calor, mejor elasticidad o resiliencia y mejor resistencia a la tracción. -

5. Otros propósitos de la invención se harán evidentes para los entendidos en la materia con la consideración de la exposición siguiente. - - - - -

10. Los inventores han hallado ahora que la resistencia en crudo de un caucho natural y de cauchos sintéticos, especialmente homopolímeros y copolímeros cauchotosos formados a partir de monoolefinas y/o diolefinas, se aumenta notablemente mezclando los polímeros cauchotosos de olefinas con un copolímero hidrogenado compuesto por unidades estirénicas, unidades diolefínicas conjugadas y unidades diolefínicas conjugadas hidrogenadas, estando las unidades estirénicas distribuídas esencialmente al azar en el copolímero hidrogenado. Además, se ha hallado que las propiedades requeridas para artículos de caucho, especialmente para cubiertas, no se deterioran por medio de tal mezclado sino que mejoran en algunos aspectos. En particular, por medio de tal mezclado se mejoran la baja resistencia térmica de un caucho natural vulcanizado, la baja elasticidad de un copolímero de estireno-butadieno vulcanizado y la baja resistencia a la tracción de un polibutadieno vulcanizado, sin deteriorar otras buenas propiedades de un caucho natural, un copolímero de estireno-butadieno y un polibutadieno, respectivamente. Estas composiciones de caucho vulcanizado son útiles para artículos de caucho, especialmente una cubierta. La presente invención proporciona una composición vulcanizable cauchotosa que comprende una mezcla de (a) por lo menos un tipo de polímero cauchotosos de olefinas, y (b) de 5 a 95 partes en peso de un copolímero hidrogenado por 100 partes en peso

15.

20.

25.

30.

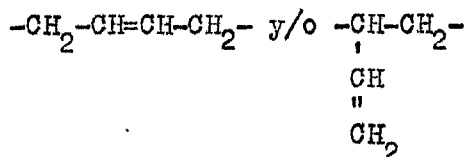


de dicha mezcla, teniendo dicho copolímero hidrogenado unidades monomeropoliméricas que están compuestas por

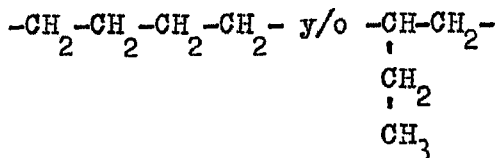
- 5. (1) unidades estirénicas en del 5 al 60 por ciento en peso,
- (2) unidades diolefínicas conjugadas en más del 2 por ciento en peso, y
- (3) unidades diolefínicas conjugadas hidrogenadas en más del 10 por ciento en peso,

estando las unidades estirénicas distribuídas esencialmente al azar en las unidades monomeropoliméricas. - - - - -

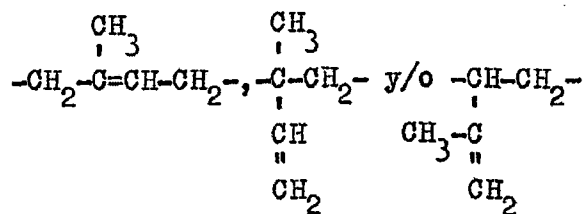
- 10. El copolímero hidrogenado utilizado en la presente invención se prepara hidrogenando unidades diolefínicas del copolímero esencialmente al azar formado partiendo de estireno y de diolefina conjugada en presencia de un catalizador de hidrogenación. La diolefina conjugada incluye 1,3-butadieno e
- 15. isopreno. Las unidades monomeropoliméricas se ilustran como sigue. En el caso de 1,3-butadieno, la unidad diolefínica conjugada (unidad butadiénica) se expresa por



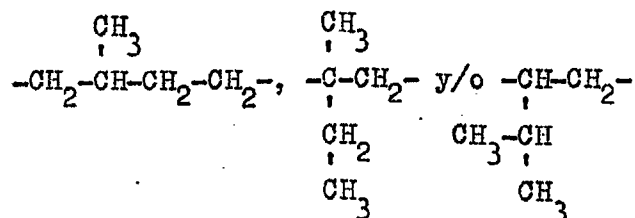
y la unidad diolefínica conjugada hidrogenada (unidad butadiénica hidrogenada) se expresa por



- 20. en el caso de isopreno, la unidad diolefínica conjugada (unidad isoprénica) se expresa por



y la unidad diolefínica conjugada hidrogenada (unidad isoprénica hidrogenada) se expresa por



- En el copolímero de estireno con diolefina conjugada utilizado como material de partida antes de la hidrogenación, el contenido de estireno puede variar ampliamente.
5. Se utiliza preferentemente de 5 a 60 por ciento en peso de contenido de estireno dado que el copolímero que tiene más del 60 por ciento de estireno en peso no proporciona copolímero hidrogenado cauchotoso sino que proporciona copolímero hidrogenado resinoso. Se utiliza más preferentemente de 5 a 30 por ciento en peso de contenido de estireno. - - -

- Estos copolímeros pueden prepararse por polimerización en masa, polimerización en solución o polimerización en emulsión utilizando un iniciador de tipo radical, un iniciador de tipo iónico o un iniciador de tipo Ziegler. Se utilizan preferentemente los copolímeros polimerizados en solución, debido a que la hidrogenación de estos copolímeros tiene lugar bajo las condiciones más benignas, por ejemplo
- 15.



- temperatura inferior, presión inferior de hidrógeno y tiempo de reacción más corto, que las de los copolímeros preparados por medio de otros tipos de polimerización. Se utilizan cierto número de catalizadores en la polimerización en solución
5. de estireno con diolefina conjugada. Los ejemplos de estos catalizadores incluyen los catalizadores basados en compuestos metálicos de litio o compuestos organolitio, los catalizadores obtenidos por combinación de compuestos de metales de transición y de compuestos organometálicos del Grupo 1,
10. 2 ó 3, y el catalizador Alfin. Se prefiere combinar unidades estirénicas con unidades diolefínicas no en bloque sino esencialmente al azar. Puede obtenerse una composición cauchotosa deseable, adecuada para producir artículos de caucho, utilizando el copolímero esencialmente al azar hidrogenado. -
15. La hidrogenación del copolímero esencialmente al azar se realiza en forma de una solución viscosa utilizando un catalizador de hidrogenación. Pueden utilizarse preferentemente los catalizadores que pueden realizar la hidrogenación selectiva de unidades diolefínicas. Cuando las unidades
20. estirénicas y las unidades diolefínicas del copolímero son hidrogenadas no selectivamente, el polímero obtenido se convierte frecuentemente en resinoso y no es adecuado para la fabricación de artículos de caucho. Pueden utilizarse catalizadores metálicos reductores ordinarios tales como níquel
25. Raney o kieselguhr níquel, pero es necesario utilizar una gran cantidad de catalizadores, una alta temperatura de reacción desde 150 a 200°C o superior y una alta presión de hidrógeno a fin de hidrogenar eficazmente los copolímeros, de-



bido a que una solución de copolímero es muy viscosa en comparación con las de las olefinas de bajo peso molecular. Estas condiciones de hidrogenación a alta temperatura provocan frecuentemente la degradación de los copolímeros y no se obtienen copolímeros hidrogenados de alto peso molecular. Además, estos catalizadores son contaminados fácilmente por impurezas que se eliminan con dificultad y además la eliminación de tal residuo de catalizador de los copolímeros hidrogenados, después de la hidrogenación, es muy difícil. El residuo de catalizador dejado en los copolímeros hidrogenados tiende a deteriorar varias propiedades de la composición o de la composición vulcanizada que los contiene. - - - - -

Uno de los catalizadores adecuados para preparar el copolímero hidrogenado empleado en la presente invención es el catalizador obtenido mezclando un compuesto orgánico del metal elegido del grupo compuesto por níquel, cobalto y hierro con un compuesto organometálico del metal elegido del grupo compuesto por los del Grupo 1, 2 y 3. Este catalizador es soluble en el copolímero en solución a hidrogenar, y puede realizar la hidrogenación selectiva de unidades diolefinicas conjugadas del copolímero en forma de solución viscosa bajo unas condiciones benignas, por ejemplo, a temperatura aproximadamente ambiente y bajo presión atmosférica de hidrógeno. El copolímero de alta viscosidad Mooney, incluso más de 40, puede hidrogenarse fácilmente bajo unas condiciones benignas tales que no tienen lugar reacciones secundarias de degradación térmica ni gelación, de modo que el polímero



5. obtenido no tiene las propiedades indeseables que resultan de la disminución del peso molecular o del gel. Por ello, el copolímero hidrogenado preparado por medio del catalizador soluble tiene propiedades mejoradas y no pierde varias de las buenas propiedades del polímero de partida. Tal copolímero hidrogenado es adecuado para cumplir el propósito de la presente invención. - - - - -

10. Entre los compuestos orgánicos de níquel, cobalto y hierro, uno de los compuestos preferibles es un carboxilato metálico. Los carboxilatos metálicos comprenden naftenato de níquel, naftenato de cobalto, naftenato de hierro, octanoato de níquel, octanoato de cobalto y similares. El compuesto preferible es un compuesto quelato metálico. Como grupos quelatantes pueden utilizarse beta-dicetonas, compuesto de beta-hidroxicarbonilo, 8-hidroxiquinolina y similares. Los compuestos quelato metálicos incluyen bis(acetilacetona)níquel, tris(acetilacetona)cobalto, bis(etilacetoacetato)níquel, bis(salicilaldehído)níquel, bis(8-hidroxiquinolina)níquel, tris(8-hidroxiquinolina)cobalto, bis(ácido 3,5-diisopropilsalicílico)níquel y similares. - - - - -

25. Entre los compuestos organometálicos del metal del Grupo 1, 2 ó 3, es preferible utilizar un compuesto hidrocarbilo metálico de litio, magnesio o aluminio. Los ejemplos de tales compuestos hidrocarbilo metálicos incluyen n-butil-litio, dietilmagnesio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, triamilaluminio, dietilisobutilaluminio y similares. Además del compuesto organometálico, pueden utilizarse hidruros me-



tálicos tales como hidruro de litioaluminio e hidruro de sodio. - - - - -

- Además, si bien se ha mencionado anteriormente un catalizador de dos componentes, se utiliza también preferentemente un catalizador soluble de tres componentes, compuesto por los dos componentes catalíticos mencionados anteriormente y por hidrocarburo olefínicamente o acetilénicamente no saturado. El catalizador soluble compuesto de los dos o tres componentes catalíticos se elimina fácilmente del copolímero hidrogenado añadiendo solvente polar, tal como acetona y alcohol, a la mezcla de reacción que contiene el copolímero hidrogenado y precipitando el polímero. Para hacer más eficaz la eliminación del residuo de catalizador se prefiere hacer que la mezcla de reacción entre en contacto con solvente polar o agua que contenga una pequeña cantidad de ácido. Los catalizadores utilizados para preparar el copolímero hidrogenado utilizado en la presente invención no están limitados a los catalizadores solubles mencionados anteriormente. Pueden utilizarse otros catalizadores que puedan realizar la hidrogenación selectiva de unidades diolefínicas de copolímeros con alto peso molecular sin degradación o gelación. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

La hidrogenación del copolímero formado partiendo de estireno y de olefina conjugada prosigue hasta que se ha hidrogenado la cantidad deseada de unidades diolefínicas conjugadas. La cantidad de unidades diolefínicas conjugadas hidrogenadas puede variar ampliamente, pero es preferible más del 2 por ciento en peso de las unidades diolefínicas conjugadas no hidrogenadas por ciento en peso del copolímero hidro-

25.



30

5. genado para covulcanizar con un polímero cauchotoso de olefinas a mezclar con el copolímero hidrogenado. Cuanto mayor es la cantidad de unidades diolefinicas conjugadas hidrogenadas más alta es la resistencia en crudo de la composición cauchotosa que contiene el copolímero hidrogenado. La resistencia en crudo de un polímero cauchotoso de olefinas aumenta notablemente mezclando con él al copolímero hidrogenado obtenido por hidrogenación, de más del 65 por ciento de unidades butadiénicas del copolímero esencialmente al azar de estireno-butadieno
10. formado partiendo de butadieno, y de 5 a 30 partes en peso de estireno por 100 partes en peso de monómeros totales, pero tal copolímero hidrogenado presenta una indeseable tratabilidad con cilindros. Por ello, los copolímeros hidrogenados obtenidos por hidrogenación desde 15 a 65 por ciento en peso de las unidades butadiénicas del copolímero esencialmente al azar
15. de estireno-butadieno de partida se mezclan preferentemente para la composición utilizada para una cubierta. - - - - -

20. Los polímeros cauchotosos de olefinas a mezclar con los copolímeros hidrogenados como los mencionados anteriormente, son polímeros amorfos y/o polímeros cristalizables que tienen un punto de fusión inferior a aproximadamente 30°C. Estos polímeros son menos coherentes en el estado no vulcanizado y la resistencia en crudo de los mismos es baja. Los ejemplos de tales polímeros incluyen un caucho natural, un poliisopreno (amorfo o que tiene un punto de fusión por debajo de 30°C),
25. un polibutadieno (amorfo o que tiene un punto de fusión por debajo de 30°C), un copolímero de isopreno-butadieno, un policloropreno, un copolímero de estireno-butadieno, un copolí-



- mero de estireno-isopreno, un copolímero de butadieno-acrilonitrilo, un copolímero de isobutileno-isopreno, un copolímero clorado de isobutileno-isopreno, un copolímero de etileno-propileno, un terpolímero de etileno-propileno-diolefina y sus mezclas. Los ejemplos de tales mezclas incluyen una mezcla de
5. un caucho natural y un copolímero de estireno-butadieno, una mezcla de un caucho natural y un polibutadieno, una mezcla de un copolímero de estireno-butadieno y un polibutadieno y una mezcla de un caucho natural, un copolímero de estireno-
10. -butadieno y un polibutadieno. Estos polímeros pueden hallarse comercialmente como materias primas para artículos de caucho. Los polímeros cauchotosos de olefinas incluyen también polímeros extendidos en aceite y mezclas madre de aceite carbono de un copolímero de estireno-butadieno, un polibutadieno y un
15. poliisopreno. - - - - -

El contenido del copolímero hidrogenado a mezclar con el polímero cauchotoso de olefinas puede variar ampliamente. Se mezclan de 5 a 95 partes en peso del copolímero hidrogenado por 100 partes en peso de la mezcla según las utilizations de las composiciones cauchotosas que se obtienen. Cuan-

20. to mayor es la cantidad de copolímeros hidrogenados más alta es la resistencia en crudo de la composición cauchotosa de la presente invención. La tratabilidad inferior en cilindros del polibutadieno se mejora mezclando una pequeña cantidad de copolímeros hidrogenados, pero se utilizan preferentemente más

25. de 20 partes en peso de copolímeros hidrogenados por 100 partes en peso del polibutadieno para mejorar otras propiedades,



por ejemplo, la resistencia a la tracción después de la vulcanización. - - - - -

- Puede utilizarse cualquier método usual para mezclar el polímero cauchotoso de olefinas con el copolímero hidrogenado. Un método conveniente para preparar tal composición es mezclar los materiales en una laminadora de cilindros, en una mezcladora Banbury o una amasadora. La temperatura empleada en la operación de mezclado puede variar ampliamente según las características de los materiales. Si se desea, pueden mezclarse con los cauchos productos químicos para el caucho tales como negro de carbono, aceite de tratamiento, un acelerador y azufre. Otro método conveniente es mezclar la solución de polímeros cauchotosos de olefinas con la solución de copolímeros hidrogenados, después de lo cual la solución resultante se trata con métodos clásicos, tales como separación al vapor o coagulación en un producto no solvente para recuperar la composición cauchotosa. - - - - -
- 5.
 - 10.
 - 15.

- La resistencia en crudo de los polímeros de caucho de olefinas aumenta ciertamente mezclando los copolímeros hidrogenados, y se mejoran además algunas de las importantes propiedades obtenidas después de la vulcanización sin deterioración de las características requeridas para los artículos de caucho vulcanizado, especialmente para una cubierta. Algunas de las propiedades físicas de los cauchos vulcanizados, tales como inferior resistencia al calor de un caucho natural y un poliisopreno, baja elasticidad de un copolímero de estireno-butadieno y baja resistencia a la tracción de un polibu-
- 20.
 - 25.



tadieno, se mejoran mezclándoles el copolímero hidrogenado. Estos méritos hacen la presente invención más valiosa cuando estas composiciones cauchotasas se usan para la fabricación de varios artículos de caucho utilizados bajo condiciones severas. - - - - -

5.

La invención se ilustra con mayor detalle en los ejemplos siguientes que no están destinados, sin embargo, a limitarla indebidamente. - - - - -

EJEMPLO 1

10.

El copolímero al azar de estireno-butadieno polimerizado en emulsión (estireno/butadieno=23,77, ML-4 a 100°C=52) se purificó por medio de un sistema tolueno/acetona, y se preparó una solución al 5 por ciento en peso del copolímero en tolueno. La solución se hidrogenó en presencia del catalizador

15.

preparado mezclando naftenato de níquel y trietilaluminio, cuya concentración era de 8 mmol y 24 mmol por litro de la solución polimérica, respectivamente, a 25°C bajo 10 kg/cm² de hidrógeno durante 8 horas. Después de la eliminación del catalizador por adición de metanol que contenía una pequeña cantidad

20.

de ácido clorhídrico a las mezclas de reacción, el copolímero hidrogenado recuperado se secó bajo presión reducida. El copolímero al azar hidrogenado estaba compuesto por unidades de estireno a 23 por ciento en peso, así como unidades diénicas a 11 por ciento en peso y unidades de butadieno hidrogenado a

25.

66 por ciento en peso, lo que se determinó por medio del método Kemp-Wijs (A.R. Kemp y H. Peters: Ind. Eng. Chem., Anal.



Ed., 15, 453, (1943)) y por el espectro de infrarrojos. El copolímero hidrogenado se mezcló con polibutadieno en una laminadora de cilindros, la composición cauchotosa obtenida se moldeó y la resistencia en crudo se midió por medio del ensayo de tracción según JIS K-6301. Los resultados se indican en la siguiente tabla 1. - - - - -

Tabla 1

copolímero hidrogenado/ polibutadieno (en peso)	0/100	10/90	50/50	80/20
resistencia en crudo (kg/cm ²)	0,95	1,5	11,5	34,0

Estos resultados muestran que la resistencia en crudo de un polibutadieno aumenta mezclándole el copolímero al azar de estireno-butadieno hidrogenado y que la relación de composición del copolímero hidrogenado puede variar ampliamente. - - - - -

EJEMPLO 2

Se prepararon copolímeros al azar de estireno-butadieno polimerizados en emulsión e hidrogenados que tenían varios contenidos de unidades de butadieno hidrogenadas, de la misma manera que se ha indicado en el ejemplo 1. Estos copolímeros hidrogenados (A), (B), (C) y (D), estaban compuestos por las siguientes unidades:



	(A)	(B)	(C)	(D)
unidades estirénicas (porcentaje en peso)	23	23	23	23
unidades butadiénicas (porcentaje en peso)	60	33	18	11
unidades hidrogenadas de butadieno (porcentaje en peso)	17	44	59	66

5. Se mezclaron 50 partes en peso de cada copolímero hidrogenado con 50 partes en peso de polibutadieno en una laminadora de cilindros y se midió la resistencia en crudo por el mismo método indicado en el ejemplo 1. Los resultados se indican en la siguiente tabla 2. - - - - -

Tabla 2

	Polibutadieno	(A)	(B)	(C)	(D)
resistencia en crudo (kg/cm ²)	0,95	1,7	5,1	7,0	11,5

Estos resultados muestran que la resistencia en crudo de un polibutadieno aumenta mezclándole el copolímero al azar de estireno-butadieno hidrogenado que tiene varios contenidos de unidades hidrogenadas de butadieno. - - - - -

10. EJEMPLO 3

Los copolímeros al azar de estireno-butadieno que tenían varios contenidos de estireno, que se prepararon por medio del proceso en emulsión usual, se hidrogenaron hasta aproximadamente la mitad de las unidades butadiénicas de los



polímeros de partida de la misma manera que se ha indicado en el ejemplo 1. Los copolímeros hidrogenados obtenidos (a), (b) y (c) están compuestos por las unidades siguientes: - -

	(a)	(b)	(c)
unidades estireno (porcentaje en peso)	18	23	50
unidades butadiénicas (porcentaje en peso)	48	33	25
unidades hidrogenadas de butadieno (porcentaje en peso)	34	44	25

5. Se mezclaron 50 partes en peso de cada copolímero hidrogenado con 50 partes en peso de polibutadieno en una laminadora de cilindros y se midió la resistencia en crudo por el mismo método que el indicado en el ejemplo 1. Los resultados se ilustran en la siguiente tabla 3. - - - - -

Tabla 3

	Polibutadieno	(a)	(b)	(c)
resistencia en crudo (kg/cm ²)	0,95	8,5	5,1	2,5

10. Estos resultados muestran que la resistencia en crudo de un polibutadieno varía mezclándole el copolímero al azar de estireno-butadieno hidrogenado que tiene una amplia gama de contenido de estireno. - - - - -

EJEMPLO 4

Se prepararon las composiciones cauchotas indica-



5. das en la siguiente tabla 4 mezclando el copolímero al asar de estireno-butadieno hidrogenado del ejemplo 1 con caucho natural (RSS #3), copolímero estireno-butadieno (#1502, estireno/butadieno=23/77, ML-4 a 100°C=52) o polibutadieno (contenido de cis-1,4=97%) y los productos químicos para caucho en una laminadora de cilindros. Las composiciones cauchotasas obtenidas se moldearon y se midió la resistencia en crudo de las mismas. La composición de mezcla y los resultados se indican en la siguiente tabla 4. - - - - -

10.

Tabla 4

	1	2	3	4	5	6
caucho natural	100	50	-	-	-	-
copolímero de estireno-butadieno	-	-	100	50	-	-
polibutadieno	-	-	-	-	100	50
copolímero de estireno-butadieno hidrogenado	-	50	-	50	-	50
negro de carbono ISAF (1)	45	45	45	45	45	45
aceite aromático	5	5	5	5	5	5
óxido de zinc	5	5	5	5	5	5
ácido esteárico	3	3	3	3	3	3
azufre	2	2	2	2	2	2
N-oxidietilen-2-benzotiazolsulfenamida	1	1	1	1	1	1
N-fenil-beta-naftilamina	1	1	1	1	1	1
resistencia en crudo (kg/cm ²)	4,5	38,1	2,0	27,5	1,5	17,2

(1) abreviatura del Intermediate Super Abrasion Furnace



(horno intermedio de superabrasión). - - - - -

Estos resultados muestran que la resistencia en crudo del caucho natural, del copolímero de estireno-butadieno y del polibutadieno aumenta respectivamente mezclándoles el copolímero al azar de estireno-butadieno hidrogenado, incluso cuando se mezclan en combinación otros productos químicos para el caucho. - - - - -

EJEMPLO 5

Se mezclaron en una laminadora de cilindros 10 partes en peso del copolímero al azar de estireno-butadieno hidrogenado del ejemplo 1, 90 partes en peso de un polibutadieno y productos químicos para el caucho utilizados en el ejemplo 4. Se ensayó la tratabilidad en cilindros del compuesto cauchotoso obtenido, y también se midió la resistencia en crudo. Los resultados se indican en la siguiente tabla 5. -

Tabla 5

copolímero de estireno-butadieno hidrogenado/polibutadieno (en peso)	0/100	10/90
tiempo de formación de bolsas en cilindro (seg.)	22	4
resistencia en crudo (kg/cm ²)	1,5	1,7

El tiempo de formación en bolsas en cilindro equivale al tiempo hasta que un compuesto gomoso arrollado sin fin alrededor de un cilindro se pega fuertemente alrededor



5. del cilindro sin manipulación. La tratabilidad en cilindros de un polibutadieno se mejora de forma segura mezclándole una pequeña cantidad del copolímero al azar de estireno-butadieno hidrogenado, pero la resistencia en crudo no se mejora demasiado. Por ello, es preferible mezclarle una considerable cantidad de copolímeros hidrogenados para obtener la alta resistencia en frío como se indica en el ejemplo 4. -

EJEMPLO 6

10. Se vulcanizaron o curaron compuestos de caucho del ejemplo 4 a 145°C durante 30 a 60 minutos. Las propiedades físicas de las composiciones de caucho vulcanizado se midieron por el método según JIS K-6301 y los resultados se muestran en la siguiente tabla 6. - - - - -

	<u>Tabla 6</u>					
	1	2	3	4	5	6
resistencia a la tracción (kg/cm ²)	308	252	230	278	121	202
módulo al 300% (kg/cm ²)	142	154	149	174	97	139
alargamiento (%)	570	460	420	460	360	410
elasticidad (1) (%)	55,8	57,6	52,1	56,9	66,9	64,1
resistencia a la tracción después de envejecimiento a 120°C durante 24 horas (kg/cm ²)	127	172	178	221	65	171

(1) medida por el método de Dunlop



Estos resultados muestran que las composiciones cauchotasas que contienen un copolímero hidrogenado pueden vulcanizarse por medio del método convencional, y que se mejoran de forma deseable la inferior resistencia térmica del caucho natural, la baja elasticidad de un copolímero de estireno-butadieno y la baja resistencia a la tracción de un polibutadieno mezclándoles el copolímero hidrogenado con cada polímero. - - - - -

EJEMPLO 7

10. Se hidrogenó una solución al 7% en volumen del copolímero esencialmente al azar de estireno-butadieno polimerizado en solución (el catalizador se basa en n-butil-lítico, estireno/butadieno=25/75, ML-4 a 100°C=49) en tolueno en presencia del catalizador preparado mezclando nafteno to de níquel y trietilaluminio, cuya concentración era de 1,8 mmol y 5,4 mmol por litro de la solución polimérica, a 60°C bajo 5 kg/cm² de presión de hidrógeno durante 40 minutos. Después de que se eliminó el catalizador, añadiendo metanol que contenía una pequeña cantidad de ácido clorhídrico a la mezcla de reacción, se secó el copolímero hidrogenado recuperado bajo una presión reducida. El copolímero al azar hidrogenado estaba compuesto por unidades estireno a 25 por ciento en peso, unidades butadiénicas a 40 por ciento en peso y unidades hidrogenadas de butadieno a 35 por ciento en peso, que se determinaron por medio del método Kemp-Wijs y el espectro de infrarrojos. - - - - -



30

5. Se prepararon varias composiciones cauchotasas utilizando polímeros indicados en la tabla 7 y productos químicos para el caucho indicados en la tabla 4 del ejemplo 4, en una laminadora de cilindros. Las composiciones cauchotasas obtenidas se moldearon y se midió la resistencia en crudo de las mismas. - - - - -

Los resultados se muestran en la siguiente tabla 7. - - - - -

Tabla 7

	1	2	3	4	5	6
poliisopreno (1)	100	50	-	-	-	-
copolímero de estireno-butadieno polimerizado en solución (2)	-	-	100	50	-	-
copolímero de estireno-butadieno polimerizado en emulsión (3)	-	-	-	-	50	25
polibutadieno (4)	-	-	-	-	50	25
copolímero de estireno-butadieno hidrogenado	-	50	-	50	-	50
resistencia en crudo (kg/cm ²)	2,8	7,4	5,6	9,4	4,0	9,1

- (1) Califlex IR-305
- (2) ML-4 a 100°C=49, estireno/butadieno=25/75, el catalizador está basado en n-butyl-litio
- (3) SBR-1502, ML-4 a 100°C=52, estireno/butadieno=23/77
- (4) ML-4 a 100°C=45, contenido cis=97%, el catalizador está basado en carboxilato de níquel



EJEMPLO 8

Se mezclaron 50 partes en peso de copolímero al azar de estireno-butadieno hidrogenado del ejemplo 7 con 50 partes en peso de una mezcla de caucho natural y polibutadieno, una mezcla de caucho natural (RSS~~4~~3) y copolímero al azar de estireno-butadieno polimerizado en emulsión, o una mezcla de caucho natural, polibutadieno y copolímero al azar de estireno-butadieno copolimerizado en emulsión en una laminadora de cilindros. Las composiciones cauchotasas obtenidas se moldearon y se midió la resistencia en crudo de las mismas. Los resultados se indican en la siguiente tabla 8. - - - - -

Tabla 8

	1	2	3	4	5	6
caucho natural	50	25	50	25	33,3	16,7
polibutadieno (1)	50	25	-	-	33,3	16,7
copolímero de estireno-butadieno polimerizado en emulsión (2)	-	-	50	25	33,3	16,7
copolímero de estireno-butadieno hidrogenado	-	50	-	50	-	50
resistencia en crudo (kg/cm ²)	2,6	6,4	3,2	6,6	2,1	6,1

(1) ML-4 a 100°C=45, contenido cis=97%, el catalizador está basado en carbóxilato de níquel

(2) SBR~~4~~1502, ML-4 a 100°C=52, estireno/butadieno=23/77



EJEMPLO 9

5. Se prepararon polímeros al azar de estireno-butadieno polimerizados en solución e hidrogenados que tenían varios contenidos de unidades de butadieno hidrogenadas, por el mismo método que el indicado en el ejemplo 7. Estos copolímeros hidrogenados (A), (B), (C), (D) y (E) estaban compuestos por las siguientes unidades: - - - - -

	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
unidades de estireno (% en peso)	25	25	25	25	25
unidades butadiénicas (% en peso)	54	40	29	23	19
unidades hidrogenadas de butadieno (% en peso)	21	35	46	52	58

10. Se mezclaron 50 partes en peso de tal copolímero hidrogenado con 50 partes en peso de polibutadieno en una laminadora de cilindros y se midió la resistencia en crudo. Los resultados se indican en la siguiente tabla 9. - - - - -

Tabla 9

Polibutadieno	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
resistencia en crudo (kg/cm ²)	0,95	1,8	3,8	12,2	25,0 32,0

Comparando los resultados de la tabla 9 con los de la tabla 2 puede verse que la resistencia en crudo de un po-



libutadieno aumenta más mezclándole el copolímero al azar de estireno-butadieno polimerizado en solución e hidrogenado que mezclándole el copolímero al azar de estireno-butadieno polimerizado en emulsión e hidrogenado. - - - - -

5.

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

10. 1.- Método para aumentar la resistencia de un polímero, y más particularmente para incrementar la resistencia en crudo de un polímero tipo caucho, caracterizado porque comprende mezclar por lo menos un tipo de polímeros tipo caucho elegidos del grupo compuesto por caucho natural, poliisopreno, copolímero de estireno-butadieno y polibutadieno

15. con un copolímero hidrogenado preparado hidrogenando de 15 a 95 por ciento de unidades butadiénicas de un copolímero esencialmente al azar formado por butadieno y por 5 a 30 partes en peso de estireno por 100 partes en peso de los monómeros

20. totales, realizándose la hidrogenación por medio de la utilización de un catalizador de hidrogenación soluble. - - - -

2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque se hidrogenan de 15 a 65 por ciento de unidades butadiénicas del copolímero al azar. - - - - -

3.- Método según cualquiera de las reivindicaciones



5. anteriores, caracterizado por la provisión de un material vulcanizable tipo caucho que comprende una mezcla de por lo menos un tipo de polímeros tipo caucho de olefinas y de 5 a 95 partes en peso de un copolímero hidrogenado por 100 partes en peso de dicha mezcla, teniendo dicho copolímero hidrogenado unidades monomeropoliméricas que están compuestas por unidades estirénicas en del 5 al 60 por ciento en peso, unidades diolefínicas conjugadas en más del 2 por ciento en peso y unidades diolefínicas conjugadas hidrogenadas en más del 10 por ciento en peso, estando las unidades estirénicas distribuidas esencialmente al azar en las unidades monomeropoliméricas. - - - - -

15. 4.- Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por la provisión de una composición vulcanizable tipo caucho que comprende una mezcla de por lo menos un tipo de polímeros tipo caucho de olefinas y de 5 a 95 partes en peso de un copolímero hidrogenado por 100 partes en peso de dicha mezcla, teniendo dicho copolímero hidrogenado unidades monomeropoliméricas que están compuestas de unidades estirénicas en del 5 al 60 por ciento en peso, unidades butadiénicas en más del 2 por ciento en peso y unidades butadiénicas hidrogenadas en más del 10 por ciento en peso, estando las unidades estirénicas distribuidas esencialmente al azar en las unidades monomeropoliméricas. -

25. 5.- Método según la reivindicación 4, caracterizado porque el polímero tipo caucho de olefinas es un caucho natural. - - - - -



- 6.- Método según la reivindicación 4, caracterizado porque el polímero tipo caucho de olefinas es un poliisopreno. - - - - -
- 5. 7.- Método según la reivindicación 4, caracterizado porque el polímero tipo caucho de olefinas es un copolímero estireno-butadieno. - - - - -
- 8.- Método según la reivindicación 4, caracterizado porque el polímero tipo caucho de olefinas es un polibutadieno. - - - - -
- 10. 9.- Método según la reivindicación 4, caracterizado porque el copolímero hidrogenado constituye más de 20 partes en peso por 100 partes en peso de polibutadieno. - - - - -
- 10.- Método según la reivindicación 4, caracterizado porque el polímero tipo caucho de olefinas es una mezcla de caucho natural y un copolímero de estireno-butadieno. - - - - -
- 15. 11.- Método según la reivindicación 4, caracterizado porque el polímero tipo caucho de olefinas es una mezcla de un caucho natural y un polibutadieno. - - - - -
- 12.- Método según la reivindicación 4, caracterizado porque el polímero tipo caucho de olefinas es una mezcla de un copolímero de estireno-butadieno y un polibutadieno. - - - - -
- 20. 13.- Método según la reivindicación 4, caracterizado porque el polímero tipo caucho de olefinas es una mezcla de un caucho natural, un copolímero de estireno-butadieno



y un polibutadieno. -----

14.- Método según la reivindicación 4, caracterizado porque el copolímero hidrogenado se prepara utilizando un catalizador de hidrogenación soluble. -----

5. 15.- Método según la reivindicación 4, caracterizado porque el copolímero hidrogenado se prepara hidrogenando de 15 a 65 por ciento de unidades butadiénicas de un copolímero esencialmente al azar formado por butadieno y de 5 a 30 partes en peso de estireno por 100 partes en peso de los monómeros totales. -----

10. 16.- Método según la reivindicación 15, caracterizado porque el copolímero al azar se prepara por polimerización en solución. -----

15. 17.- "MÉTODO PARA AUMENTAR LA RESISTENCIA DE UN POLÍMERO". -----

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintiocho hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 30 OCT. 1967

P. A. M. CURELL SUÑOL

Por Poder
Firmado: J. Carbonell