

356315

PATENTE DE INVENCION

Cas 217.

Memoria Descriptiva



sobre:

"PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE ELASTOMEROS
IMPERMEABLES".

Solicitante: MICHELIN & CIE (Compagnie Générale des
Etablissements Michelin), entidad francesa,
residente en: CLERMONT-FERRAND, (Puy-de-Dôme),
Francia.

5. El presente invento se refiere a elastómeros impermeables, que convienen en particular para los revestimientos interiores de estanquidad de las cubiertas de neumáticos destinadas a ser utilizadas sin cámara de aire. Se relaciona, a título de nuevos productos indus



triales, por una parte con elastómeros y mezclas vulcanizables y, por otra parte, con cubiertas de neumático que comprenden un revestimiento interior de estanquidad realizado por medio de dichos elastómeros.

5. Un elastómero para revestimiento de estanquidad debe poseer, para ser satisfactorio, al menos, tres calidades en un grado elevado.

10. Es conveniente, en primer lugar y de forma bien evidente, que tal elastómero posea una permeabilidad muy reducida a los gases y en particular al aire, y ello no solamente a temperatura ambiente, sino también a temperaturas superiores a la ambiente que pueden alcanzar 80 o 100°C. Esta propiedad es tanto más deseable para cubiertas de flancos flexibles y delgados, o también para cubiertas infladas a presiones relativamente bajas, como es el caso de los neumáticos de tipo radial.

15. Sabido es que la permeabilidad de un elastómero se mide en número de centímetros cúbicos de gas que se difunde por segundo a través de una membrana de superficie y espesor determinados para una cierta diferencia de presión. En el caso del caucho butilo, y a 80°C, la permeabilidad es de 5×10^{-8} cm³cm. cm⁻²seg⁻¹atm⁻¹, si bien cifras 5 a 10 veces más elevadas son corrientes para elastómeros más permeables, en particular para el caucho natural.

20. Una segunda propiedad que ha de tenerse en cuenta en un revestimiento de estanquidad es una buena resistencia al frío. Es evidentemente indeseable que un revestimiento llegue a ser frágil o se resque-
- 25.
- 30.



- braje a temperaturas del orden de -10°C o -15°C , tem
peraturas relativamente frecuentes en invierno en
los países de clima moderado. Es deseable conservar
un comportamiento satisfactorio para una temperatura
5. de -30°C . También en este caso los neumáticos de flancos flexibles y/o inflados a escasa presión son más exigentes. La temperatura de transición vítrea de los elastómeros es un índice que permite apreciar el comportamiento al frío. Se comprueba que, en la mayoría
10. de los elastómeros conocidos, la permeabilidad y resistencia al frío varían en sentido inverso: un elastómero que posee una temperatura de transición vítrea muy baja es muy permeable y a la inversa. El caucho butilo constituye, sin embargo, una excepción, y posee una buena resistencia al frío y una buena impermeabilidad al gas.
15.

- Una tercera propiedad, esencial para un revestimiento de estanquidad es una buena afinidad y una buena adherencia a los elastómeros generalmente
20. utilizados en la fabricación de los neumáticos. Evidentemente es indispensable evitar una despegadura o una rasgadura muy fáciles del revestimiento de estanquidad. Esto es también particularmente necesario en el caso de los neumáticos radiales en los cuales los
25. flancos trabajan mucho y se someten a flexiones y deformaciones particularmente importantes. A este respecto, el caucho butilo no es satisfactorio, y los revestimientos de estanquidad de butilo no se adhieren convenientemente a las carcasas de las cubiertas.

30. Para mejorar la afinidad del caucho butilo



para los elastómeros de los tipos corrientemente uti-
lizados en la fabricación de neumáticos, se ha pro-
puesto mezclarlos con otros elastómeros. Sin embargo,
de esta forma no llega a mejorarse la adherencia de
5. revestimientos de estanquidad de butilo, sino a cos-
ta de una permeabilidad considerablemente mayor.

Otra solución para mejorar el butilo con-
siste en modificarlo por halogenación. De hecho, el
butilo clorado no presenta mejora apreciable, sobre
10. todo en el calor. En cambio, el butilo bromado ofre-
ce una afinidad para el caucho natural mucho mejor,
sin dejar por ello de conservar en lo esencial sus
propiedades de impermeabilidad y de resistencia al
frío. No obstante, la bromación del butilo es una
15. operación delicada y costosa, y por otra parte la
aplicación del butilo bromado es incómoda en razón
de la agresividad del bromo. Por último, puede hacer-
se en ciertos casos que el butilo bromado no presen-
te la adhesividad deseada.

20. El presente invento tiene por objeto elas-
tómeros que poseen a la vez una excelente impermeabi-
lidad, próxima a la del butilo, una resistencia al
frío suficiente, una excelente afinidad para los elas-
tómeros corrientes que permite una buena pegadura de
25. los revestimientos en las carcassas de los neumáticos,
y una fabricación y realización fáciles y poco cos-
tosas.

Los elastómeros impermeables según el in-
vento, constituidos por mezclas de caucho butilo por
30. una parte y polímero o copolímero de uno o varios

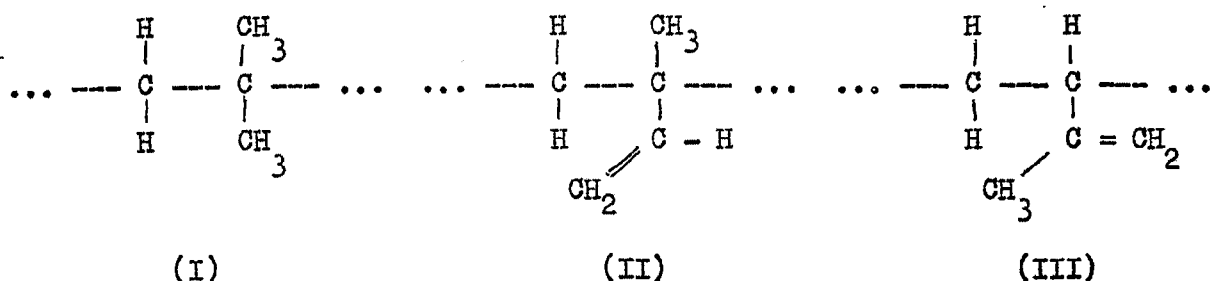


- dienos conjugados por otra, se caracterizan por el hecho de que el polímero o copolímero de dieno conjugado contiene una proporción elevada de dobles enlaces en posición lateral, siendo esta proporción, por ejemplo, comprendida entre 40 y 100% del total de los dobles enlaces y con preferencia superior al 50%, y que la mezcla contiene al menos 5% y particularmente entre 10 y 40% de este polímero o copolímero de dobles enlaces vinílicos.
- 5.
10. Entre los polímeros o copolímeros utilizables según el invento, en asociación con butilo, pueden citarse el poliisopreno, el polibutadieno, los copolímeros de isopreno, de butadieno y/o de estireno. De acuerdo con el invento, estos polímeros o copolímeros comprenderán una proporción elevada de enlaces de unidades monómeras en 1-2 o en 3-4 y una pequeña proporción de enlaces 1-4, cis o trans.
- 15.
20. El caucho butilo utilizable es bien caucho butilo normal -se recuerda que el caucho butilo es un copolímero de isobutileno y de isopreno o de otro dieno que contiene una proporción elevada de isobutileno, generalmente superior a 95%- , o caucho butilo modificado, por ejemplo, butilo clorado o incluso bromado.
25. De una manera general, son utilizables todos los tipos de butilo conocidos y que existen en el comercio.
30. Con preferencia, se utiliza por una parte un poliisopreno de un elevado contenido en 1-2 o en 3-4, y por otra parte un butilo normal o un butilo



normal o un butilo clorado de tipo comercial.

5. El invento descansa en la comprobación de que los polímeros de dienos conjugados poseen una permeabilidad tanto menor y una compatibilidad con el butilo tanto mayor cuanto mayor es la proporción de enlaces 1-2 y/o 3-4. Una analogía de estructura estérica entre los elastómeros en cuestión, tal como puede observarse por la comparación de sus fórmulas desarrolladas, ha permitido presentir este resultado. Puede observarse en I a continuación la estructura del butilo, o más exactamente de un motivo isobutileno en la cadena, en II la estructura de un motivo de poliisopreno 1-2 y en III la estructura de un motivo de poliisopreno 3-4.



25. Gracias a la similitud de estructura, la mezcla en cualesquiera proporciones de butilo y de un polímero de dieno conjugado de elevada proporción en dobles enlaces vinílicos posee una buena impermeabilidad. Es interesante, sin embargo, no utilizar menos de un 50% y con preferencia menos de un 70% de butilo, si se desea limitar la disminución de esta propiedad con relación al butilo puro. A este respecto, conviene hacer observar que para proporciones elevadas de butilo, la influencia de este elastómero es
- 30.



- preponderante en la permeabilidad de la mezcla: ésta es en efecto inferior a la que proporcionaría una ley proporcional. Por otra parte, conviene igualmente conservar una proporción elevada de butilo para lograr una fuerte resistencia al frío. Las temperaturas de transición vítrea de los elastómeros poco permeables, tales como los polímeros o copolímeros de isopreno o de butadieno de gran proporción en dobles enlaces vinílicos son en efecto relativamente elevadas, del orden de -15°C contra -70°C para el butilo. En cambio, basta una proporción relativamente baja de polímeros o copolímeros de un dieno conjugado de considerable proporción en dobles enlaces vinílicos para mejorar considerablemente la afinidad de la mezcla con los elastómeros utilizados clásicamente en la fabricación de los neumáticos. Se obtienen en efecto fácilmente, utilizando un sistema de vulcanización conveniente, una covulcanización con el butilo así como una covulcanización con los elastómeros habituales, polímeros de elevada proporción en dobles enlaces vinílicos.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Según una disposición particular del invento, conviene escoger con preferencia, para ser asociados al caucho butilo, polímeros de peso molecular relativamente pequeño, que tengan, por ejemplo, una viscosidad intrínseca comprendida entre 0,5 y 2, con preferencia entre 1 y 1,5. Tales polímeros permiten en efecto mejorar la aptitud del butilo en el trabajo, siendo el caucho butilo a este respecto relativamente difícil de trabajar.
- 25.
- 30.



- Los polímeros de considerable proporción en dobles enlaces vinílicos pueden obtenerse por cualquier sistema de polimerización conveniente. Es, sin embargo, particularmente ventajoso proceder a la
5. polimerización en solución por medio de un catalizador organolítico, por ejemplo, el n-butil-litio, y en presencia de un compuesto polar: en efecto puede regularse muy fácilmente la proporción en dobles enlaces vinílicos por medio de la concentración de compuesto polar en el medio de polimerización. En estos
10. sistemas de polimerización, conviene proceder a baja temperatura para obtener más dobles enlaces en posición lateral y cuando menos evitar una elevación de temperatura demasiado importante.
15. He aquí algunos ejemplos de polímeros de considerable proporción en dobles enlaces laterales.
- EJEMPLO 1 -
- En una botella capsulada de 250 cm³ se introduce, por medio de una jeringa de 170 cm³, heptano
20. purificado. Por borboteo de nitrógeno rectificado se elimina el oxígeno y las últimas impurezas. Se introduce entonces sucesivamente:
- 34 cm³ de isopreno
 - 0,0063 g de n-butil-litio activo
 - 25. - 0,046 g de hexametilfosforotriamida.
- Se coloca inmediatamente la botella en un baño termostático a 25°C. Al cabo de tres horas se introduce en la botella un antioxidante y se coagula el polímero así obtenido y antioxidado por una mezcla acetona-
30. metanol. Se seca el polímero a 70°C bajo vacío.



Las características del polímero obtenido son las siguientes:

- viscosidad inherente medida por solución a 0,1 % en el tolueno : 1,5
- 5. - temperatura de transición vítrea : -14°C
- microestructura : 3-4: 59%
1-2: 16%
trans 1-4: 5%

10. Como puede verse, 75% de los dobles enlaces están en posición lateral.

EJEMPLO 2 -

15. En un pequeño reactor cerrado provisto de un agitador, un tubo sumergible y una tubería lateral para la introducción de los productos, se coloca bajo atmósfera de nitrógeno:

- 1.460 cm³ de heptano
- 235 g de isopreno
- 0,47 g de n-butil-litio activo
- 16 cm³ de tetrahidrofurano purificado.

20. Se deja proseguir la reacción durante tres horas a 45°C. El polímero convenientemente antioxidado, coagulado y seco presenta las propiedades siguientes:

- viscosidad : 1,15
- temperatura de transición vítrea: -13°C
- 25. - microestructura: 3-4: 60%
1-2: 11%
trans 1-4: 7%

EJEMPLO 3 -

30. Con la misma instalación que en el ejemplo anterior se prepara un copolímero isopreno-estireno



con 10% aproximadamente de estireno a partir de los productos que se citan a continuación:

- 1800 cm³ de heptano
- 205 g de isopreno
- 5. - 13 g de estireno
- 0,047 g de n-butil litio activo
- 0,088 g de hexametilfosforotriamida

El polímero obtenido presenta las propiedades siguientes:

- 10. - viscosidad : 1,1
- temperatura de transición vítrea: -10°C
- microestructura: 3-4: 48%
- 1-2: 12%

La mezcla de un polímero de elevada proporción en dobles enlaces laterales y de butilo normal o clorado que se expende en el comercio se efectúa sin ninguna dificultad en un mezclador de cilindros.

Para fabricar a partir de este elastómero mixto una mezcla para revestimiento de estanquidad, conviene incorporar al mismo los ingredientes siguientes comunes, tales como negro de carbón, ácido esteárico, óxido de cinc, sistema de vulcanización.

Una fórmula de mezcla que puede utilizarse es, por ejemplo, la siguiente:

	<u>Partes en peso</u>
25. Elastómero	100
Acido esteárico	1
Negro F E F	25
Negro SRT	25
30. Oxido de cinc	5



20

Azufre	1
Diortotolilguanidina	2
Fenil-beta naftilamina	1

5. La curva de la figura proporciona la variación de la permeabilidad de una mezcla para revestimiento de estanquidad establecida según la fórmula anterior y según la proporción en caucho butilo y en poliisopreno. Se ha utilizado como caucho butilo un producto que se expende en el comercio bajo la designación HT 1066 por la Sociedad Esso. Se ha utilizado por otra parte el poliisopreno del ejemplo 1 citado.

10. Como puede observarse, la curva de la figura muestra la influencia predominante del butilo sobre el valor de la permeabilidad de la mezcla, para proporciones elevadas en butilo, siendo esta influencia más que proporcional al contenido en butilo. La curva presenta en efecto en las proximidades del punto A una inclinación mucho más acentuada que la de la recta que une los puntos A y B y que corresponde respectivamente al butilo y al poliisopreno puros.

15. Con una proporción de 75% de butilo y de 25% de poliisopreno, la permeabilidad es de 6, en lugar de 5 para el butilo puro, es decir, prácticamente invariable.

20. Para una proporción en butilo que sobrepase el 50% se dispone a la vez de una resistencia al frío satisfactoria y una impermeabilidad muy superior a la de las mezclas del butilo y del caucho natural en proporciones equivalentes.

25. En lo que respecta a la fuerza de pegadura,

30.



1968

- la tabla siguiente proporciona, para mezclas a base de butilo y de poliisopreno, según el ejemplo 1, compuestos según la fórmula anterior, el valor de la adherencia de una mezcla corriente utilizada para la fabricación de carcasas de neumáticos.
- 5.

	% butilo clorado	Fuerza de pegadura kg/cm	Observaciones
10.	100	1 a 2	Despegadura a 100% en la interfase
	90	10	Despegadura a 70% en la interfase
	80	10 a 30	Despegadura a 50% en la interfase
15.	70 y menos	superior a la resistencia de la goma	Rotura fuera de la interfase

- La fuerza de pegadura se aprecia por la fuerza necesaria para despegar o desgarrar una muestra constituida por dos capas de elastómeros, adhiriéndose cada capa por una de sus superficies a la otra y estando fijada por la otra superficie sobre un soporte rígido.
- 20.
- La mezcla susceptible de ensayo constituye una de las capas, estando la otra constituida por una mezcla clásica del tipo de las utilizadas en la fabricación de los neumáticos. La adhesión producida por una vulcanización a presión se considera como satisfactoria cuando, al tratar de separar las dos capas por medio de una fuerza de tracción, se produce la desgarradura en la masa de la muestra y no en la interfase de las dos
- 25.
- 30.



capas.

5. Innecesario es decir que no se saldría del espíritu del invento utilizando mezclas que comprendiesen, además del butilo normal o halogenado y del polímero o copolímero de isopreno o de butadieno de elevada proporción en 1-2 o 3-4, un elastómero clásico, por ejemplo, caucho natural o un polímero o copolímero sintético de isopreno o de butadieno.

10. Innecesario es decir igualmente, que pueden utilizarse los elastómeros impermeables, según el invento, en todas las aplicaciones en las cuales se deseen una escasa permeabilidad, una buena resistencia al frío, una buena afinidad para otros elastómeros, así como una aplicación fácil.

15.

- N O T A -

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia, con fecha 20 de julio de 1967, bajo el número PV.115.078, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE ELASTOMEROS IMPERMEABLES"; caracterizándose por lo siguiente:

25.

30.



- 1ª.- Procedimiento de obtención de elastó-
meros impermeables, caracterizado porque se mezcla
caucho butilo con un polímero o copolímero de uno o
de varios dienos conjugados que contiene una propor-
5. ción elevada de dobles enlaces en posición lateral,
encontrándose comprendida dicha proporción entre un
40 y un 100%, preferentemente superior al 50% del
total de los dobles enlaces, y efectuándose la cita-
da mezcla en forma tal que la misma contenga al menos
10. un 5% y, con preferencia entre un 10 y un 40% de po-
límero o copolímero de dieno conjugado de dobles en-
laces vinílicos.

- 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación
1ª, caracterizado porque como caucho butilo se añade
15. caucho butilo halogenado, con preferencia clorado.

- 3ª.- Procedimiento, según las reivindicacio-
nes 1ª o 2ª, caracterizado porque el polímero o copo-
límero de dieno conjugado que se mezcla con el citado
caucho butilo posee una viscosidad inherente compren-
20. dida entre 0,5 y 1,5, preferentemente entre 1 y 1,5.

- 4ª.- Procedimiento, según cualquiera de las
reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la
citada mezcla se efectúa en forma tal que contenga de
un 60 a un 80% de caucho butilo normal o clorado y
25. de un 20 a un 40% de poliisopreno con 70 a 90 % de
enlaces 1-2 y 3-4.

5ª.- Procedimiento de obtención de elastó-
meros impermeables; tal y como queda sustancialmente
descrito en la presente Memoria.

20 11



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

Madrid,

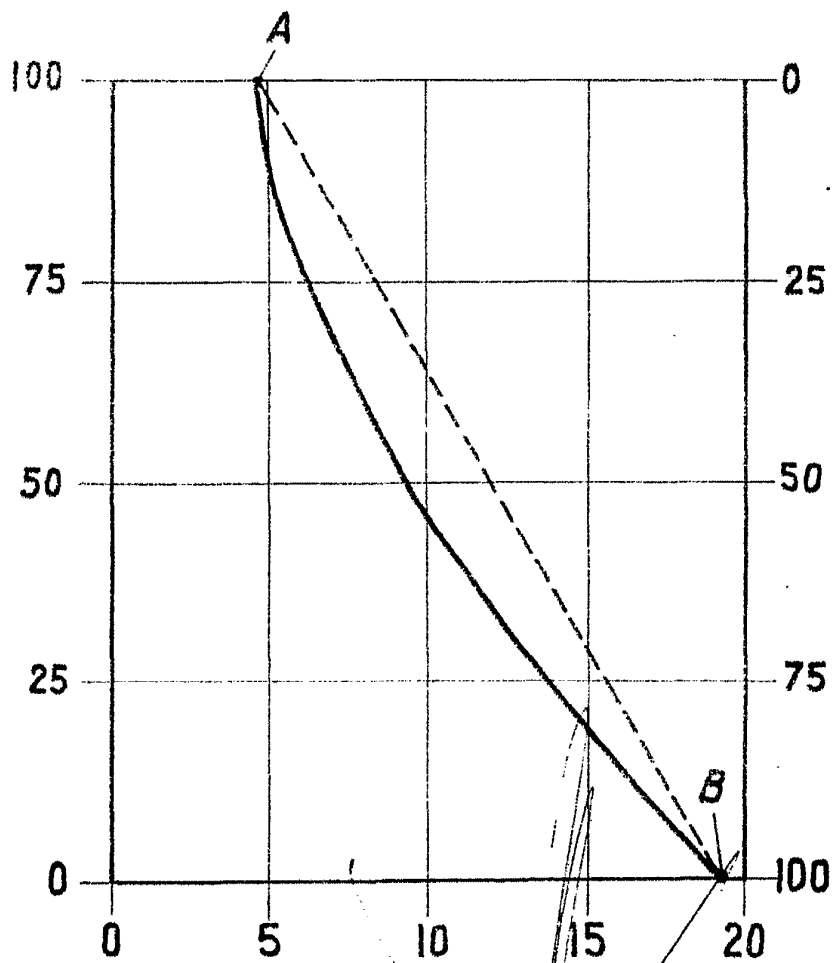
20 11 1968

MICHELIN & CIE (Compagnie Générale des Etablissements Michelin),

A GOMEZ ACERO Y MODER
Pr. D. Gómez Acero y Moder



20 11 1968



$10^{-8} \text{ cm}^3 / \text{cm} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1} \text{ bar}^{-1}$

20 11 1968

A GOMER...
M. D. ...