

F-77

EX-USA



360588

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:

NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL CORPORATION

entidad norteamericana, domiciliada en 99
Park Avenue, New York, U.S.A., relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR CAUCHOS SINTÉ-
TICOS"

=====

Inventores: Fred Keith Morgan, Raymond George Newberg
y Virgil Leland Hansley

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A. nº 683,132
de fecha 15 noviembre 1967.

POOR
QUALITY



MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere de manera general a la obtención de nuevas mezclas de cauchos para utilizar en una gran variedad de productos incluyendo cubiertas de neumático para todos los tipos de vehículos de tierra y aire, y más particularmente se refiere a la obtención de composiciones de caucho que comprenden mezclas de polímeros de tipo caucho alfincatalizados, de peso molecular controlado, y cispolibutadieno. - - - - -

5.

El polibutadieno que contiene un alto porcentaje de configuración cis-1,4 es conocido en la técnica anterior. Tales polímeros de polibutadieno que tienen una alta configuración cis-1,4, es decir, 85% o más de la configuración cis-1,4, son muy tenaces y presentan unas características de desgaste extremadamente buenas. Sin embargo, tales polímeros son muy difíciles de trabajar y las bandas de rodadura fabricadas a base de tales polímeros presentan poca resistencia al resbalamiento en los pavimentos húmedos y son también excesivamente bastos y ruidosos. - - - - -

10.

15.

Los cauchos sintéticos y los polímeros preparados por polimerización de olefinas y diolefinas en presencia de alfincatalizador son conocidos desde hace muchos años. Tales polímeros o cauchos han sido denominados "alfincauchos" y

20.



para la industria del caucho significan productos de peso molecular extremadamente alto, es decir polímeros que tienen un peso molecular del orden de 5-10 millones o superior. Aunque estos polímeros poseen muchas propiedades deseables, por ejemplo una excelente resistencia al desgaste, son muy difíciles, sino imposibles, de trabajar con la maquinaria existente bajo condiciones de tratamiento normales. - - - -

10. Recientemente se ha hallado posible controlar el peso molecular de los polímeros alfin catalizados. En la técnica anterior se emplean varios derivados dihidro de compuestos aromáticos en polimerizaciones alfin catalizadas para producir cauchos útiles que tienen pesos moleculares del orden de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 1.250.000 a partir de, por ejemplo, butadieno, isopreno, estireno, piperileno y combinaciones variables de dos o más de éstos. Las microestructuras de tales polímeros alfin catalizados y de peso molecular controlado permanecen substancialmente iguales a las de los polímeros alfin catalizados en los que no se controla el peso molecular. - - - - -

20. Se ha descubierto ahora que los polímeros de tipo caucho alfin catalizados y de peso molecular controlado pueden mezclarse con polímeros de polibutadieno que tengan 85% o más de la configuración cis-1,4 para proporcionar productos de características de resistencia al desgaste y de tratabilidad extremadamente buenas y que no presentan ninguna de las propiedades indeseables que posee el polibutadieno mencionado anteriormente. Específicamente, los polímeros de ti-



- po caucho alfin catalizados y de peso molecular controlado, tal como se han descrito anteriormente, se mezclan con de aproximadamente 5 a 50% en peso basado en el peso total de la mezcla de un polibutadieno que tiene por lo menos 85% de configuración cis-1,4 (denominado a continuación "cispolibutadieno") para proporcionar las nuevas mezclas de la presente invención. Tales mezclas de polímeros alfin catalizados de peso molecular controlado y de cispolibutadieno producen productos nuevos y útiles que tienen una combinación de características y propiedades que eran desconocidas hasta ahora. Una realización preferida de la presente invención comprende un polímero alfin catalizado y de peso molecular controlado que tiene una viscosidad Mooney de 30-80 mezclado con de aproximadamente 5 a aproximadamente 50% en peso, basado en el peso total de la mezcla, de cispolibutadieno. - -
- 5.
- 10.
- 15.

- Un procedimiento para preparar polímeros alfin catalizados de peso molecular controlado útiles en las nuevas mezclas de la presente invención implica polimerizar monómero o monómeros adecuados en presencia de un alfin catalizador, un agente de control del peso molecular y un diluyente hidrocarburo inerte. Los ejemplos de los diluyentes hidrocarburo inerte. Los ejemplos de los diluyentes hidrocarburo adecuados incluyen pentano, hexano, ciclohexano, decalín y mezclas de los mismos prefiriéndose los solventes de punto de ebullición superior. Se han obtenido resultados particularmente buenos con hidrocarburos alifáticos de cadena ramificada substancialmente puros, dado que las actividades de los al-
- 20.
- 25.



fincatalizadores son mayores en presencia de tales materiales en comparación con las actividades de los catalizadores con hidrocarburos alifáticos de cadena normal. - - - - -

- Los polímeros alfincatalizados y de peso molecular controlado útiles en las mezclas de la presente invención pueden prepararse a partir de compuestos diolefínicos conjugados que no tengan más de 12 átomos de carbono, preferentemente con 4-12 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, 1,3-butadieno o isopreno o la copolimerización de tales compuestos diolefínicos con otros compuestos diolefínicos o con otros monómeros polimerizables, tales como estireno. Otros materiales monoméricos utilizados para preparar los polímeros alfincatalizados de peso molecular controlado útil en la presente invención incluyen, por ejemplo, otros
5. butadienos tales como 2,3-dimetil-1,3-butadieno, piperileno, 3-furil-1,3-butadieno, 3-metoxi-1,3-butadieno y similares;
 10. olefinas arilo tales como estireno y varios alquilestirenos, p-metoxiestireno, alfa-metilestireno, vinilnaftaleno y similares, vinilciclobutano, vinilciclopentano y otros hidrocarburos no saturados. Son particularmente útiles los polímeros de 1,3-butadieno y los copolímeros de 1,3-butadieno con estireno e isopreno. Cuando los polímeros deben utilizarse en mezclas para bandas de rodadura de cubiertas de neumáticos la proporción de butadieno y/o otros compuestos diolefínicos conjugados en el polímero alfincatalizado de peso
 15. molecular controlado será ordinariamente de por lo menos 50% en peso del polímero. - - - - -
 - 20.
 - 25.



- 9

La expresión "polímero alfincatalizado" tal como se utiliza aquí indica un polímero preparado en presencia de un alfincatalizador que comprende una mezcla íntima de un compuesto de sodio alquenido, un alcóxido sódico y un haluro de metal alcalino tal como por ejemplo, una mezcla de isopropóxido sódico, sodio alilo y cloruro sódico. Tales alfincatalizadores pueden prepararse haciendo reaccionar primero cloruro de amilo con sodio y haciendo reaccionar luego el producto de la reacción anterior con un metil-n-alquilcarbinol y una olefina. - - - - -

Los pesos moleculares de los polímeros preparados en presencia de un alfincatalizador pueden controlarse cuando hay presentes, durante la polimerización, ciertos agentes de control del peso molecular o, más específicamente, ciertos derivados dihidro de hidrocarburos aromáticos. Estas polimerizaciones alfincatalizadas dan productos poliméricos finales que tienen un alto contenido de elastómeros con una baja viscosidad intrínseca. - - - - -

Los derivados dihidro de hidrocarburos aromáticos útiles como agentes de control del peso molecular incluyen 1,4-dihidrobenceno, 1,4-dihidronaftaleno, 1,2-dihidrobenceno, dihidrotolueno, dihidroxileno y similares y mezclas de éstos. Se obtuvieron resultados particularmente buenos con 1,4-dihidrobenceno y 1,4-dihidronaftaleno. - - - - -

Al preparar los polímeros alfincatalizados a utilizar en las mezclas de caucho de la presente invención, el tipo de agente de control del peso molecular y la cantidad uti-



lizada del mismo deben elegirse de modo que se produzcan polímeros alfin catalizados que tengan un peso molecular de menos de aproximadamente 2.000.000. Preferentemente, los polímeros alfin catalizados deben tener un peso molecular del orden de aproximadamente 200.000 a aproximadamente 750.000 y una viscosidad Mooney del orden de aproximadamente 30 a aproximadamente 80. - - - - -

5.

La cantidad de agente de control del peso molecular requerida para producir un polímero que tenga un valor dado de peso molecular o de viscosidad Mooney depende, además del tipo de agente de control del peso molecular utilizado, de factores tales como la temperatura y la presión de la reacción y la cantidad y tipo del diluyente empleado. En general, la cantidad de agente de control del peso molecular utilizada puede variar desde aproximadamente 0,1 a 80% basado en el peso del monómero, siendo la cantidad usual del orden de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 6%. Debe entenderse que el tipo y la cantidad de cualquier agente de control del peso molecular particular, así como las otras condiciones del proceso utilizadas al preparar polímeros alfin catalizados no es una característica esencial de esta invención, pero sí lo es el que los polímeros producidos tengan un peso molecular de menos de 2.000.000. - - - - -

10.

15.

20.

25.

Según el procedimiento de la presente invención se preparan mezclas de cauchos nuevas incorporando en un polímero alfin catalizado de aproximadamente 5 a aproximadamente 50% de cispolibutadieno en peso basado en el peso total de la mezcla. Los polímeros alfin catalizados y el cispolibutadieno



no pueden mezclarse conjuntamente en maquinaria de tratamiento de cauchos existente en el mercado tal como mezcladoras Banbury o molinos o prensas de cilindros, empleando técnicas convencionales. - - - - -

5. En otra realización de la presente invención, el cispolibutadieno puede incorporarse en el polímero alfincatalizado mientras este último se halla aún en la fase "argamasa". La fase "argamasa" puede definirse como el producto descargado del reactor de polimerización antes de la eliminación del diluyente hidrocarburo inerte.
10. Tal producto contiene una concentración de sólidos de caucho de aproximadamente 1 a aproximadamente 30% en peso. El cispolibutadieno puede añadirse, de cualquier manera conveniente, al polímero de caucho alfincatalizado en la fase argamasa. Por ejemplo, el
15. polímero alfincatalizado puede bombearse a un depósito agitado y el cispolibutadieno puede incorporarse en el polímero alfincatalizado mientras se sigue agitando el depósito y mientras se mantiene la temperatura del depósito dentro del orden de aproximadamente 24°C a 66°C. La combinación de cis-
20. polibutadieno y polímeros alfincatalizados debe agitarse hasta que el cispolibutadieno se halle completamente homogeneizado con el polímero alfincatalizado. Después de que el cispolibutadieno ha sido mezclado completamente con el polímero alfincatalizado se elimina el diluyente hidrocarburo en una operación de recuperación de diluyente adecuada se obtiene un producto del tipo caucho sólido que comprende una mezcla de cispolibutadieno y de polímero alfin-
- 25.



- 9

catalizado. - - - - -

Para utilizar en fórmulas para bandas de rodadura de neumáticos los polímeros alfincatalizados utilizados en las mezclas de la presente invención pueden extenderse con acei-

5. te, es decir, pueden añadirse al polímero que se extiende de aproximadamente 30 partes hasta aproximadamente 150 partes de aceite por 100 partes de polímero alfincatalizado.

Para materia prima para la producción de bandas de rodadura, un límite práctico superior es de aproximadamente 80 a 100

10. partes de aceite por 100 partes de polímero alfincatalizado. - - - - -

En general, son aplicables y útiles cualesquiera de los aceites extensores que se hallan en el comercio hoy día para extender los polímeros alfincatalizados utilizados en

15. las mezclas de la presente invención. Preferentemente el extensor es un hidrocarburo líquido oleoso tal como un aceite mineral que tenga un punto de ebullición muy por encima de las temperaturas que se darán durante el uso; para usos ordinarios el aceite extensor no debe hervir por debajo de a-

20. proximadamente 288° a 316°C. Se ilustran en la siguiente Tabla I unos ejemplos de varios extensores hidrocarburo líquidos oleosos útiles. - - - - -

T A B L A I

Aceite	Fabricante	%Ca	Composiciones (1)		Peso es- pecífico	Punto de fusión	Punto de vaporiza- ción	Punto de anilina	Punto de ebu- llición ini- cial
		%Cn	%Cp						
Sundex 790	Sun Oil Company	34	32	34	0,979	10°C	213°C	48°C	---
Sundex 890	Sun Oil Company	48	8	44	1,014	10°C	213°C	35°C	---
Sundex 8125	Sun Oil Company	40	26	34	0,997	10°C	227°C	46°C	---
Circosol 380	Sun Oil Company	14	41	45	0,928	-20°C	202°C	81°C	---
Circo Light Rubber Process Oil	Sun Oil Company	20	39	41	0,922	-40°C	166°C	69°C	---
Dutrex 1726	Shell Oil Company	39	23	38	0,9806	19°C	227°C	41°C	418°C
Dutrex 726	Shell Oil Company	41	24	35	0,9895	16°C	219°C	41°C	356°C
Philrich - 5	Phillips Petroleum Company	---	---	---	0,9930	13°C	249°C	44°C	---
Califlux - GP	Golden Bear Oil Corp.	---	---	---	1,01	8°C	---	---	352°C

(1) Ca - átomos de carbono fijados en estructuras aromáticas
 Cn - átomos de carbono fijados en estructuras nafténicas
 Cp - átomos de carbono fijados en estructuras parafínicas





- 9

El aceite extensor se añade preferentemente durante la fase argamasa por bombeo de los polímeros alfinccatalizados a un depósito agitado y añadiendo el aceite extensor mientras se mantiene la agitación. El aceite extensor puede añadirse también al polímero alfinccatalizado en una mezcladora Banbury o en un molino o prensa de cilindros después de que se ha eliminado el diluyente de dicho polímero. - - - - -

Si se desea, además del aceite extensor pueden añadirse a las mezclas de caucho de la presente invención otros ingredientes de composición tales como negro de carbón, óxido de cinc, ácido esteárico, azufre, aceleradores y similares, por incorporación de los mismos en el polímero alfinccatalizado mientras éste está en la fase argamasa o mezclándolos con las mezclas de caucho utilizando maquinaria de tratamiento tal como mezcladores Banbury o molinos o prensas de cilindros. - - - - -

En la producción de mezclas para utilizar en fórmulas para bandas de rodadura de neumático puede incorporarse cualquiera de los negros de carbón convencionales ya sea en la fase argamasa o en el polímero de caucho alfinccatalizado después de eliminación del diluyente. Si bien pueden utilizarse cualquiera de los negros de carbón que incluyen negros de hornos, negros de canales e incluso termatómicos para obtener compuestos adecuados para muchos fines, los negros de hornos finos de refuerzo tienen en general propiedades que son superiores a las de los otros. Los ejemplos de negros de hornos particularmente útiles en las fórmulas



de alfincaucho para bandas de rodadura de neumático incluyen los siguientes negros de hornos de alta abrasión (HAF) y negro de hornos intermedios de superabrasión (ISAF):

T A B L A II

5.	Marca	Fabricante	Tipo	Tamaño de partícula milimétricas	Area superficial metros cuadrados/gm
	Vulcan 6	Cabot Corp.	ISAF	23	115
	Vulcan 3	Cabot Corp.	HAF	29	75
	Statex 125-H	Columbian Carbon	ISAF	--	---

10. Además de negro de carbon, pueden mezclarse con las mezclas de caucho de la presente invención otras cargas, pigmentos y aditivos tales como, por ejemplo, arcillas cao-
lín, carbonato cálcico ($CaCO_3$ - blanco de España), litopón (30% ZnS_2 y 70% $BaSO_4$), dolomita ($CaCO_3$ y $MgCO_3$), óxido de
15. cinc, dióxido de titanio, "Hysil" (dióxido de silicio) y similares. El negro de carbón y/o las otras cargas y pigmentos pueden añadirse en cantidades tan elevadas como 80 partes o más por 100 partes de la mezcla de caucho para producir productos útiles. - - - - -

20. En las fórmulas para bandas de rodadura de neumáticos, la cantidad de negro de carbón utilizada es preferentemente de aproximadamente 30-35% a 60 ó incluso 65% en peso basado en el peso total de la mezcla de caucho. Pueden también ser útiles otras cantidades. Parte del negro de carbón puede
25. substituirse por otros pigmentos. - - - - -



Los ejemplos siguientes dan una ilustración de la práctica más detallada de la invención, indicándose las partes en peso a menos que se diga de otra forma. Los valores de viscosidad Mooney de los ejemplos se determinaron por medio del ensayo normalizado ASTM D 1646-61. - - - - -

EJEMPLOS 1-4

Se prepararon copolímeros de 95% de butadieno y 5% de estireno e isopreno, respectivamente, haciendo reaccionar estos monómeros en presencia de un alfincatalizador y 1,4-dihidronaftaleno como agente de control del peso molecular. Los productos de caucho resultantes se extendieron mezclándolos con 35,7 partes de Sundex 790 por cada 100 partes de caucho (el Sundex 790 es un aceite hidrocarburo que tiene un peso específico de 0,979, un punto de fusión de 10°C y un punto de vaporización de 213°C). - - - - -

El producto que contenía estireno extendido en aceite tenía un Mooney de 53 y el producto que contenía isopreno extendido en aceite tenía un Mooney de 50. - - - - -

Se prepararon cuatro muestras de los productos de caucho anteriores para su ensayo en bandas de rodadura de neumáticos. En los ejemplos 3 y 4, las bandas de rodadura de neumáticos se prepararon a partir de mezclas de los productos de caucho y cis-4-polibutadieno, mientras que en los ejemplos 1 y 2 las bandas de rodadura de neumáticos se prepararon a partir de productos de caucho solos. Las fórmulas



para bandas de rodadura de neumáticos se prepararon mezclando los distintos ingredientes con los productos de caucho en una mezcladora Banbury convencional. En la Tabla III, se dan fórmulas para las bandas de rodadura de neumáticos. - -

5. T A B L A III

Ingredientes	<u>Ejemplos</u>			
	1	2	3	4
95% butadieno, 5% isopreno	137,5	-	-	89,5
95% butadieno, 5% estireno	-	137,5	89,5	-
CB-441(cis-4-polibutadieno)	-	-	48,0	48,0
10. Statex 125H (1)	75	75	75	75
Sundex 790	12,5	12,5	12,5	12,5
Oxido de cinc	5	5	5	5
Acido esteárico	3	3	3	3
Cera parafínica	2	2	2	2
15. Agerite H.P. (2)	1	1	1	1
Santoflex A.W. (3)	2	2	2	2
U.O.P. 288 (4)	1	1	1	1
Difenilcuanidina	0,3	0,4	0,3	0,3
NOBS Spec. (5)	1	1	1	1
20. Azufre polimerizado	2,87	2,87	2,87	2,87

- (1) Negro de horno de alta estructura de horno de superabrazión intermedio.
- (2) 65 partes de fenil B-naftilamina; 35 partes de difenil-p-fenilendiamina.
25. (3) 6-etoxi-1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinolina.
- (4) N,N'-bis(1-metilheptil)-P-diaminfenileno.
- (5) N-oxiddietilenbenzotiazol-2-sulfinamida.



5. Las cubiertas que tenían bandas de rodadura preparadas a partir de las fórmulas indicadas anteriormente en la Tabla III se prepararon según procesos convencionales. Se prepararon cubiertas de rayón de cuatro capas de 8,25 x 14 y se ensayaron en camiones del parque con velocidades medias de 60-70 millas por hora durante 12.000 millas. La carga por cubierta era de aproximadamente 1.380 libras. Los resultados de los ensayos de desgaste de los neumáticos se presentan en la Tabla IV siguiente: - - - - -

10.

T A B L A IV

Ejemplo	Mezcla de polímeros	Relación de polímeros	Millas/mil de desgaste banda
1	95% butadieno-5% isopreno	100	69,6
2	95% butadieno-5% estireno	100	60,0
3	95% butadieno-5% estireno/CB-441	65/35	78,6
4	95% butadieno-5% isopreno/CB-441	65/35	85,5

15.

20. Es evidente de los resultados de la Tabla IV anterior que las cubiertas que tenían bandas de rodadura fabricadas a partir de polímeros alfin catalizados mezclados con cis-4-polibutadieno tenían una resistencia al desgaste inesperada e inusualmente buena. Además, los conductores de los vehículos sometidos a ensayo que tenían cubiertas fabricadas a partir de tales mezclas observaron que las características de tracción (resistencia al deslizamiento, frenado, derrape, etc.) eran excelentes. - - - - -



- 9 NOV 1968

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

5. 1.- Procedimiento para preparar cauchos sintéticos, caracterizado porque incluye las etapas de obtener un polímero (a) de tipo caucho alfincatalizado que tiene un peso molecular de menos de aproximadamente 2 millones, preparado en presencia de un alfincatalizador que comprende

10. alcóxido sódico, un compuesto de sodio alqueniilo y un haluro de metal alcalino, y de un diluyente hidrocarburo inerte; proveer un polibutadieno (b) en por lo menos 5% en peso basado en el peso total de (a) y de (b), el cual

15. polibutadieno tiene por lo menos aproximadamente 85% de configuración cis-1,4, y trabajar conjuntamente ambos componentes para constituir un caucho sintético. - - - - -

20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho polímero contiene por lo menos aproximadamente 50% en peso de una diolefina conjugada que no tiene más de 12 átomos de carbono. - - - - -

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicho polímero es un homopolímero de una diolefina conjugada que tiene 4-12 átomos de carbono. - - - -

- 9 13



4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque dicho polímero es un homopolímero de 1,3-butadieno. - - - - -

5. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque (b) representa de 5 a 50% del peso total de (a) y (b). - - - - -

10. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho polímero tiene una viscosidad Mooney de aproximadamente 30 a aproximadamente 80. - - - - -

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho polímero es un copolímero de butadieno e isopreno que contiene por lo menos 50% en peso de butadieno. - - - - -

15. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho polímero es un copolímero de butadieno y estireno que contiene por lo menos 50% en peso de butadieno. - - - - -

20. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por la provisión, además de (a) y (b), de por lo menos 30% en peso basado en el peso total de (a) de un hidrocarburo líquido oleoso. - - - - -

10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, en el caso de uti-



lización para fabricación de bandas de rodadura para cubiertas se adiciona, a la mezcla de cauchos, de aproximadamente 50 a 150% en peso, basado en el peso total de la composición de la banda, de negro de carbón. - - - - -

5. 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque dicho negro de carbón es negro de carbón de horno de alta abrasión. - - - - -

10. 12.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque dicho negro de carbón es negro de carbón de horno de superabrasión intermedio. - - - - -

13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho polibutadieno se mezcla con dicho polímero alfin catalizado antes de la eliminación del diluyente hidrocarburo. - - - - -

15. 14.- "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR CAUCHOS SINTETICOS". - - -

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

BARCELONA, - 9 NOV. 1968
P. A. M. CURELL SUÑEL