

PATENTE DE INVENCION

Le A 11.143-Sp.

300631

Memoria Descriptiva

27



sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA ESTABILIDAD DE VULCANIZADO
DEL CIS-1,4-POLIISOPRENO"

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,
residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

Ya se conoce que el isopreno se puede polimerizar con catalizadores mezclados organometálicos del tipo Ziegler, para dar un producto con una estructura similar a la del caucho natural y teniendo enlaces 1,4-cis. Sin embargo los vulcanizados de éstos poliisoprenos, difieren de los



27 FEB 1969

- correspondientes vulcanizados de caucho natural en lo que respecta a sus propiedades en los campos críticos de aplicación. El caucho natural es superior al cis-1,4-poliisopreno comercial en su rendimiento de reticulación y estructura reticulada, como se puede apreciar por la mayor resistencia a la tracción y resistencia estructural de los vulcanizados, en combinación con módulos de tracción más elevados. Esto tiene también especial aplicación para los vulcanizados sin rellenar o debilmente rellenados que contienen reforzantes débiles, por ejemplo, negros de carbón MT y es menos pronunciado pero, sin embargo, aún reconocible en las mezclas de negro de carbón HAF y ISAF de calidad de banda de rodamiento para cubiertas de vehículo.
- 5.
- 10.

- La polimerización de isopreno con catalizadores mezclados organometálicos, por ejemplo, $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3/\text{TiCl}_4$, es conocida. La reacción se efectúa generalmente en solución. Por ejemplo, se puede adoptar el siguiente procedimiento;
- 15.

- El catalizador se agrega a una solución de isopreno al 8-30 % en peso en un hidrocarburo alifático o aromático bajo exclusión de oxígeno y humedad. Disolventes adecuados son, por ejemplo, pentano, hexano, ciclohexano, benceno y tolueno. Las mezclas de trialkilaluminio, opcionalmente, junto con sus eteratos y tetracloruro de titanio se pueden, por ejemplo, emplear como catalizadores. La polimerización se efectúa a temperaturas entre unos -20° a $+80^\circ\text{C}$. Después de haberse logrado el grado de conversión de monómero deseado, por ejemplo 90 % o más, se puede inactivar el catalizador mediante adición de sustancias adecuadas, por ejemplo, alcoholes, tales como metanol o etanol. Después de la adición de estabilizadores adecuados, por ejemplo, 2,6-di-terc.-
- 20;
- 25.
- 30.



27 DE 1969

- butil-4-metilfenol; 2,2'-dihidroxi-3,3'-di-terc.-butil-5, 5'-dimetildifenilmetano ó fenil- β -naftilamina, se puede aislar el polímero de la solución mediante adición de un agente de precipitación,; por ejemplo etanol o acetono. En
5. escala comercial el poliisopreno se recupera generalmente de la solución en hidrocarburo mediante destilación por arrastre con vapor de agua (stripping). El caucho que se obtiene en forma de gramos se seca en un armario de vacío, bien sobre un transportador de placas o con ayuda de un tornillo sin fin.
- 10.
- Se ha descubierto ahora que se puede obtener el cis-1,4-poliisopreno, con propiedades mejoradas por inactivación de una solución de poliisopreno que contiene un catalizador mezclado en un disolvente orgánico, mediante una
- 15 mezcla de un alcohol alifático inferior, un estabilizador convencional y una pequeña cantidad de una amina secundaria alifática o cicloalifática, cuyos radicales alquilo o cicloalquilo contienen juntos como mínimo 10 átomos de carbono.
- Las soluciones de poliisopreno en disolventes orgánicos que contienen catalizadores mezclados incluyen, en particular, las soluciones a que antes se hizo referencia y de la clase que se forman directamente durante la polimerización. El agente inactivador de acuerdo con la presente invención comprende preferentemente un alcohol alifático inferior, por ejemplo metanol o etanol, un estabilizador convencional y una pequeña cantidad de una amina alifática o cicloalifática que juntos se disuelven en un disolvente orgánico, preferentemente el disolvente de la solución de poliisopreno. Como aminas adecuadas se incluyen en particular las aminas alifáticas o cicloalifáticas que contienen una
- 20
- 25
30. cadena relativamente larga y un radical alquilo o cicloal-



27 FEB 1969

quilo más corto. Especialmente adecuados son los derivados de metilamina en la cual uno de los átomos de hidrógeno es es tá sustituido por un radical alquilo lineal o ramificado con 9 hasta 24 átomos de carbono.

5. Ejemplos de aminas adecuadas comprenden la di-2--etilhexilamina, la dicitclohexilamina y la N-estearilmetilamina. Las aminas se emplean preferentemente en una cantidad de 0,2 a 0,7 % en peso preferido al caucho sólido.

10. Los alcoholes alifáticos inferiores utilizados, por ejemplo, el metanol o el etanol, se emplean generalmente en una cantidad de un 0,2 hasta un 5 % en peso, referido al caucho.

15. Ejemplos de estabilizadores adecuados, que generalmente se emplean en una cantidad de 0,1 a 2 % en peso, referido al caucho, incluyen el 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol; 2,2'-dihidroxi-3,3'-di-terc.-butil-5,5'-dimetildifenilmetano y la fenil- β -naftilamina.

20. Los tres compuestos se agregan generalmente a la solución de poliisopreno, que aún contiene un catalizador activo, lo más concentrado posible (por ejemplo, con una concentración de 2 a 25 % en peso) a una solución en un disolvente inerte. El estabilizador se puede incluir también a continuación en la mezcla, independientemente de los otros compuestos.

25. La solución resultante se elabora en la forma usual, por ejemplo, mediante destilación con vapor de agua.

30. Este método de inactivación del catalizador de un poliisopreno cuyos vulcanizados muestran unas propiedades claramente mejoradas y una reducida tendencia hacia la re-versión.



27 ENE 1969

- La mejora en la estabilidad del vulcanizado, esto es, la reducción de su tendencia hacia la reversión, se presenta ante todo en las mezclas críticas, es decir, sin rellenar o rellenadas inactivamente y es también aparente, aunque no tan apreciable, en los vulcanizados que contienen negro de carbón ISAF ó HAF. Otras mejoras se obtienen en el tiempo de iniciación de la vulcanización y ante todo en los valores óptimos para la resistencia a la tracción y resistencia estructural junto con elevados módulos de tracción que en la resistencia a la reversión en cualquier proceso de envejecimiento de vulcanizados, por ejemplo, comenzando con la vulcanización a elevada temperatura de productos de grandes dimensiones hasta los esfuerzos dinámicos permanentes, por ejemplo, en las cubiertas para los camiones pesados.
5. Los cauchos de cis-1,4-poliisopreno obtenidos por el procedimiento según la presente invención se acercan más a las propiedades del buen caucho natural (RSS N. 1) que los cis-1,4-poliisoprenos comerciales.
10. Los poliisoprenos obtenidos de acuerdo con la invención se pueden emplear para cualquier finalidad en la que se necesiten cauchos de alta calidad, es decir, en particular para productos de goma sometidos a altos esfuerzos dinámicos, por ejemplo cubiertas de camión.
15. EJEMPLO 1
20. Polimerización
- El isopreno se polimeriza en una solución al 10 % en peso en n-hexano, en presencia de un catalizador mezclado organometálico basado en $TiCl_4$ y $Al(C_2H_5)_3$.
- Elaboración
25. La mezcla de polimerización (conversión 93 % = 93
- 30.



% de contenido en sólidos) se divide. Una parte (polímero A) se inactiva y estabiliza con una mezcla de un 10 % en peso de hexano, 2,5 % en peso de etanol y 1 % en peso de 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol (referido al poliisopreno). La

5. segunda parte de la mezcla (polímero B) se inactiva y estabiliza con una mezcla de un 10 % en peso de hexano, 2,5 % en peso de etanol, 0,5 % en peso de N-metilestearilamina y 1 % en peso de 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol (referido al poliisopreno).

10. Para la comprobación y evaluación de las propiedades de vulcanización y de los vulcanizados, se elaboraron las soluciones de poliisopreno mediante destilación por arrastre con vapor de agua del disolvente después de haber sido inactivados y estabilizados, Los grumos de caucho que

15. se formaron se secaron en vacío a 30°C.

En los ensayos de vulcanización se compararon los polímeros A y B con un producto comercial preparado con ayuda de un catalizador de titanio (referido como producto comercial) en una mezcla libre de material de relleno (gum stock) y una mezcla de negro de carbón MT térmico y en la

20. mezcla de negro de carbón HAF adicionalmente con caucho natural.

Detalles de los ensayos

1. Gum stock

25. El examen de los vulcanizados del gum stock es crítico. El comportamiento de vulcanización de los polímeros puros se determina aquí sin falsificar mediante rellenos u otros componentes de mezcla, ya que solamente están presentes aquellos productos químicos que son absolutamente necesarios para la reticulación. El resultado del ensayo arroja

30.



27 DE 1969

cierta luz, por ejemplo, sobre el rendimiento de reticulación que se puede obtener y sobre la uniformidad de la estructura celular.

	<u>Formulación</u>		<u>Elaboración</u>
5.	Caucho	100,0 partes en peso	Cilindro; 400 x 200
	ZnO	2,5 " "	Temp.: 40°C
	Acido esteárico	1,0 " "	Velocidad rotacional: 24 rpm
	Azufre	2,0 " "	Fricción: 1:1,2
10.	Disulfuro de dibenzotiazilo	0,7 " "	Tiempo de mezcla: 7 minutos.
	Difenil guanidina	0,3 " "	

Mezcla conteniendo negro de carbón MT térmico

15. Esta mezcla, con su relleno de negro de carbón inactivo (debilmente ácido), y sistema acelerador debilmente básico, hace relativamente fácil diferenciar entre los efectos de los distintos agentes inactivadores y estabilizadores. El relleno inactivo no disimula las diferencias en las propiedades, tal como es frecuentemente el caso, por ejemplo, con los rellenos activos del grupo HAF ó ISAF. Esta mezcla de ensayo responde en forma particularmente crítica a los cambios en la calidad de los polímeros, debido al ajuste neutro, bien equilibrado, del negro de carbón y acelerador. Tanto el nivel y la reversión de la resistencia a la tracción y resistencia estructural caracterizan en forma especialmente clara la calidad del vulcanizado.
- 20.
- 25.

	<u>Formulación</u>		<u>Elaboración</u>
	Caucho	100,0 partes en peso	Cilindro: 400 x 200
30.	ZnO	5,0 " "	temp.: 40°C



27 de 1999

- | | | | |
|-----|---|----------------------|---|
| | Acido esteárico | 2,0 partes en peso | Fricción: 1:1,2 |
| | Negro de carbón termal MT | 30,0 " " | Rpm. 24 |
| 5. | Azufre | 2,5 " " | Tiempo de mezcla; 22 minutos. |
| | Disulfuro de dibenzotiazilo | 0,5 " " | |
| | Difenil guanidina | 0,2 " " | |
| 10. | <u>Calidad de la banda de rodamiento conteniendo negro de carbón HAF.</u> | | |
| | El cuadro de propiedades de cualquier caucho para finalidades generales, no estaría completo sin su ensayo con negro de carbón activo en mezclas esencialmente de la calidad de la banda de rodamiento de una cubierta de camión. <u>Es</u> | | |
| 15. | tos ensayos tienen por finalidad producir valores extremos para la resistencia a la tracción y resistencia estructural, acompañados de valores elevados de tracción y dureza. | | |
| | <u>Formulación</u> | | <u>Elaboración</u> |
| | Caucho | 100,0 partes en peso | Temp.: 40°C |
| 20. | ZnO | 5,0 " " | Velocidad rotacional; 40 rpm |
| | Acido estearico | 2,0 " " | Frecuencia de mezcla: |
| | Negro de carbón HAF | 50,0 " " | Caucho 0 min. |
| 25. | Aceite mineral altamente aromático | 10,0 " " | Todo con excepción del azufre y el acelerador: 1 min. |
| 30. | N-fenil-N'-isopropil-p-fenilendiamina | 1,0 " " | Limpieza de la chimenea: 3 min. |

27



Fenil- α -naftál-

-amina

1,0 partes en peso Vaciado: 5 min.

Azufre

2,5 " "

La benzotiazil-ciclo
hexil-sulfenamida y
el azufre se mezclan
en el cilindro "Batch
off".

5.

Benzotiazil-ciclo

hexil-sulfenamida 0,5 " "

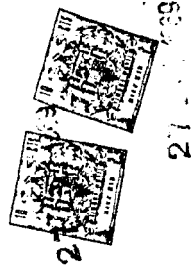
FORMULA DE ENSAYO: legro de

Producto	ML 4'/100° mezcla de caucho		Defo 80° caucho	Mooneys corch 5 ME 120°	Vulcaniza- ción 3 atm. mins.	F kp/cm ² .
					10	175
					20	185
Producto Comercial	86	20	1375/30	28'	30	160
					45	163
					60	155
					10	100
					20	180
Polímero A	85	20	1275/26	45'	30	160
					45	150
					60	145
					10	205
					20	195
Polímero B	82	19	1325/33	31'	30	192
					45	180
					60	170

27  
27 DE 1969

LA DE ENSAYO: legro de carbón MT térmico

S 5 0	Vulcaniza- ción 3 atm. mins.	F kp/cm ² .	D %	Módulo		Dureza 23/75 ^o	Elasticidad 23/75 ^o	Str. kp/4 mm.
				300%	500%			
	10	175	755	21	56	41/43	64/71	15
	20	185	650	37	101	49/50	70/76	13
	30	160	615	35	99	49/50	70/78	11
	45	163	635	35	93	48/49	69/76	10
	60	155	640	32	85	47/48	67/74	7
	10	100	780	12	37	32/30	60/60	6
	20	180	660	30	90	47/48	71/71	16
	30	160	625	28	87	47/47	70/71	11
	45	150	650	25	83	45/45	69/71	6
	60	145	655	23	78	45/46	68/70	4
	10	205	750	27	77	44/45	69/73	22
	20	195	650	39	115	48/50	72/77	20
	30	192	650	37	112	48/49	72/77	15
	45	180	640	36	107	46/48	71/76	12
	60	170	650	32	96	45/47	68/74	10



FORMULA DE ENSAYO: Gum stock

Producto	ML 4'/100° mezcla de caucho	Defo 80° caucho	Mooneys corch 5 ME 120°	Vulcaniza- ción 3 atm.. mins.	E kp/cm ²	D %	Módulo 300% 500%	Dureza 23/75°	Elasticidad 23/75°	Str. kp/4 mm
Producto Comercial	86	36	1375/30	19'	163	830	12 21	37/37	80/75	20
					180	775	13 29	38/40	75/80	21
					155	750	13 28	38/40	74/77	20
				45	140	655	13 28	38/39	74/77	19
				60	140	800	12 24	39/38	71/77	18
						110	855	10 16	32/34	70/77
Polímero A	85	35	1275/26	33'	170	775	12 27	37/39	75/80	21
					195	800	14 27	37/39	74/78	20
				45	155	785	13 24	37/38	75/77	21
				60	150	795	11 24	36/38	73/75	18
Polímero B	81	35	1325/33	23'	155	815	12 23	37/37	76/77	22
					208	775	17 33	40/40	76/77	24
					180	760	17 34	40/40	77/77	23
				45	175	775	15 30	39/39	75/76	20
			60	175	790	13 28	39/38	72/76	19	

FORMULA DE ENSAYO:

Gum stock

Producto	ML 4'/100° mezcla de caucho	Defo 80° caucho	Mooney corch 5 ME 120°	Vulcaniza- ción 3 atm.. mins.	F kp/cm²	
				10	163	
				20	180	
Producto Comercial	86	36	1375/30	19'	30	155
				45	140	
				60	140	
				10	110	
				20	170	
Polímero A	85	35	1275/26	33'	30	195
				45	155	
				60	150	
				10	155	
				20	208	
Polímero B	81	35	1325/33	23'	30	180
				45	175	
				60	175	



ENSAYO: Gum stock

Vulcaniza- ción 3 atm., mins.	$\frac{F}{\text{kp/cm}^2}$	$\frac{D}{\%}$	Módulo 300% 500%		Dureza 23/75°	Elasticidad 23/75°	Str. kp/4 mm
10	163	830	12	21	37/37	80/75	20
20	180	775	13	29	38/40	75/80	21
30	155	750	13	28	38/40	74/77	20
45	140	655	13	28	38/39	74/77	19
60	140	860	12	24	38/38	71/77	18
10	110	855	10	16	32/34	70/77	18
20	170	775	12	27	37/39	75/80	21
30	195	800	14	27	37/39	74/78	20
45	155	785	13	24	37/38	75/77	21
60	150	795	11	24	36/38	73/75	18
10	155	815	12	23	37/37	76/77	22
20	208	775	17	33	40/40	76/77	24
30	180	760	17	34	40/40	77/77	23
45	175	775	15	30	39/39	75/76	20
60	175	790	13	28	39/38	72/76	19

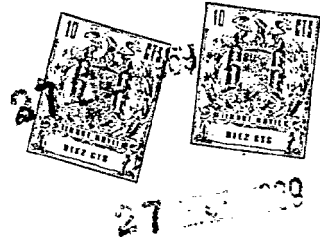


FORMULA DE ENSAYO: Negro de Carbón HAF

Producto	ML 4'/100° mezcla de caucho	Defo 80° caucho	Mooneys corch 5 ME 120°	Vulcaniza- ción 3 atm. mins.	F kp/cm ²	D %	Módulo 300% 500%	Dureza 23/75°	Elasticidad 23/75°	Str. kp/4 mm.	
Caucho Natural	89	54	300/41 825/11	37'	100	485	45	110	46/38	39/38	12
				20	192	535	83	174	54/52	42/49	36
				30	197	525	89	182	56/54	42/49	38
				45	187	520	88	184	56/53	41/49	34
				60	179	515	78	172	55/52	41/47	32
				90	181	500	83	176	54/51	40/46	32
Producto Comercial	86	57	1375/30 825/11	41'	47	350	21	44	35/32	34/33	36
				20	186	570	76	166	54/53	41/48	34
				30	195	560	83	169	56/55	41/50	27
				45	181	545	78	159	56/54	41/48	24
			60	166	535	70	151	55/53	40/47	25	
			90	166	545	70	148	52/53	39/47		

FORMULA DE ENSAYO: Negro d

Producto	ML 4"/100° mezcla de caucho		Defo 80° caucho	Mooneys corch 5 ME 120°	Vulcaniza- ción 3 atm. mins.	F kp/cm²
					10	100
					20	192
Caucho Natural	89	54	300/41 825/11	37'	30	197
					45	187
					60	179
					90	181
					10	47
					20	186
Producto Comercial	86	57	1375/30 825/11	41'	30	195
					45	181
					60	166
					90	166



DE ENSAYO: Negro de Carbón HAF

i 3	Vulcaniza- ción 3 atm. mins.	F kp/cm ²	D %	Módulo		Dureza 23/75°	Elasticidad 23/75°	Str. kp/4 mm.
				300%	500%			
	10	100	485	45	110	46/38	39/38	12
	20	192	535	83	174	54/52	42/49	36
	30	197	525	89	182	56/54	42/49	38
	45	187	520	88	184	56/53	41/49	34
	60	179	515	78	172	55/52	41/47	32
	90	181	500	83	176	54/51	40/46	32
	10	47	330	21	44	35/32	34/33	6
	20	186	570	76	156	54/53	41/48	36
	30	195	560	83	169	56/55	41/50	34
	45	181	545	78	159	56/54	41/48	27
	60	166	535	70	151	55/53	40/47	24
	90	166	545	70	148	52/53	39/47	25



FORMULA DE ENSAYO: Negro de carbón HAF

Producto	ML 4'/100° mezcla de caucho	Defo 80° caucho	Mooneys corch 5 ME 120°	Vulcaniza- ción 3 atm. mins.	E kp/cm ²	D %	Módulo 300% 500%	Dureza 23/75°	Elasticidad 23/75°	Str. kp/4 mm.		
Polímero A	85	50	1275/26 725/11	45'	10	720	5	25	-	-		
					20	170	660	58	140	51/50	42/48	32
					30	195	585	81	165	55/54	43/49	33
					45	185	550	75	145	54/52	42/50	30
					60	170	535	60	145	54/52	41/48	24
					90	160	330	60	135	53/51	41/47	100
Polímero B	82	52	1325/33 750/12	36'	10	505	10	23	32/38	32/28	6	
					20	210	575	81	172	54/55	44/52	38
					30	210	550	91	187	55/54	44/54	38
					45	200	540	86	177	56/54	54/44	35
					60	185	535	78	167	55/52	43/49	30
					90	175	540	7	168	55/50	42/47	26

FORMULA DE ENSAYO:

Negro de

Producto	ML 4'/100 ⁰ mezcla de caucho		Defo 80 ⁰ caucho	Mooney ₅ corch ME 120 ⁰	Vulcaniza- ción 3 atm. mins.	F kp/cm ²
					10	10
					20	170
Polímero A	85	50	1275/26 725/11	45'	30	195
					45	185
					60	170
					90	160
					10	29
					20	210
Polímero B	82	52	1325/33 750/12	36'	30	210
					45	200
					60	185
					90	175



LA DE ENSAYO: Negro de carbón HAF

vs 5 0°	Vulcaniza- ción 3 atm. mins.	F kp/cm ²	D %	Módulo		Dureza 23/75°	Elasticidad 23/75°	Str. kp/4 mm.
				300%	500%			
	10	10	720	5	25	- -	- -	-
	20	170	660	58	140	51/50	42/48	32
	30	195	585	81	165	55/54	43/49	35
	45	185	550	75	145	54/52	42/50	30
	60	170	535	60	145	54/52	41/48	24
	90	160	530	60	135	53/51	41/47	100
	10	29	505	10	23	32/38	32/28	6
	20	210	575	81	172	54/53	44/52	38
	30	210	550	91	187	55/54	44/54	38
	45	200	540	86	177	56/54	54/44	35
	60	185	535	78	167	55/52	43/49	30
	90	175	540	7	168	55/50	42/47	26



Comprobación de las etapas de calentamiento óptimas
Comprobación entre NR, un producto comercial, polímero A y
polímero B

Fórmula de ensayo: Negro de carbón HAF

Mezcla cruda	Caucho natural	Producto Comercial	Polímero A	Polímero B
ML 4' (100°C)	54	57	55	52
Defo (80°C)	825/11	825/11	1075/14	800/12
Mooney Scorch (120°C) 5 ME	37	41	45	36
Relajación (1 %)	38,8	24,0	24,0	28,0
Pegajosidad	846	912	600	880

Calentamiento óptimo: 30'/3,0 atms.

Abrasión DIN:

Esmeril de 40 grados	176	162	172	167
Esmeril de 60 grados	102	93	124	113

Resistencia al deslizamiento:

húmedo	53	52	52,3	52,5
--------	----	----	------	------

De Mattia (Flexiones = $\times 10^3$)

Formación de grietas 50 % de rotura	95	45	70	83
100 %	144	71	85	132

Crecimiento de las grietas:

2-4 m/m	61	37	40	44
4-8 m/m	118	68	67	84
8-18 m/m	161	88	85	107



Mezcla cruda	Caucho natural	Producto Comercial	Polímero A	Polímero B
<u>Compresión Set, Meth. B ASTM</u>				
70 h/RT	9,1	5,5	4,7	4,9
22 h/70°	31,3	25,1	29,4	23,5
70 h/100°	65,5	62,2	60,1	54,4
<u>Desintegración de bola</u>				
Vida útil (revoluciones)	19.370	14.580	13.535	17.480
Temperatura (°C en las revoluciones)	178/7830	183/6680	185/6680	181/756
<u>Plexómetro Goodrich 2,22 mm</u>				
T sobre RT después de 10 min.	27,5°	30,0°	29,0°	26,0°
25 min.	33,5°	36,0°	34,5°	31,0°
60 min.	36,0°	38,0°	36,0°	32,0°
Fluidez a RT en (%) después de				
10 min.	-2,4	+1,0	+1,2	+1,4
25 min.	-3,5	+0,5	+0,2	+0,6
60 min.	-5,7	-1,2	-1,5	-0,8
T superior a 100° después de				
10 min.	15,0°	14,0°	15,0°	12,5°
25 min.	20,0°	18,0°	19,0°	15,0°
60 min.	33,0°	32,0°	39,0°	19,0°
Fluidez a 100°C (%) después de				
10 min.	-4,1	-3,0	-3,8	-2,0
25 min.	-9,6	-7,8	-9,1	-6,7
60 min.	-25,0	-19,0	-20,3	-12,3

EJEMPLOS 2 a 8

El efecto de las aminas secundarias empleadas de acuerdo con la presente invención se compara en los siguientes ejemplos 2 a 8 con una serie de aminas primarias y

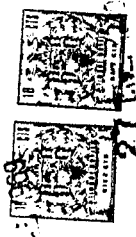


terciarias con referencia al ejemplo con N-metilestearilamina. Las soluciones de poliisopreno se prepararon como en el ejemplo 1 y se trataron con las siguientes aminas en la forma indicada en el ejemplo 1:

<u>Ejemplo</u>	<u>Amina</u>	<u>%*</u>
2	NH_3	0,035
3	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	0,12
4	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_2$	0,49
5	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	0,15
6	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	0,20
7	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0,43
8	$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NHCH}_3$	0,50

* todas las aminas se utilizaron en cantidades equivalentes.

Los polímeros de los ejemplos 2 a 8 se comprobaron con relación a su utilidad en la fórmula de ensayo conteniendo negro de carbón MT térmico (Thermax MT^(R)), véase la tabla siguiente:



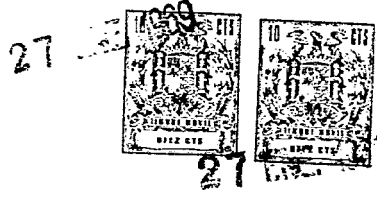
27

FORMULA DE ENSAYO: Negro de carbón MT térmico

Ejemplo No:	Amina	Vulcanización, 3 atm. mints.	F kp/cm ²	D %	Módulo 300% .500%	Dureza 23/75	Elasticidad 23/75	Str. kp/4 mm.	
2	NH ₃	10	90	79.5	11	29	33/34	61/60	5
		20	157	660	27	77	45/46	67/71	14
		30	150	650	27	77	46/46	68/71	8
		45	144	665	24	71	44/45	68/71	5
		60	135	650	24	69	43/42	68/70	5
3	nC ₃ H ₇ NH ₂	10	175	71.5	21	67	46/46	70/71	16
		20	154	625	30	83	48/49	73/71	11
		30	157	645	27	83	47/47	72/71	8
		60	155	660	25	79	47/47	68/39	5
		90	158	665	21	69	44/45	68/39	5
4	C ₁₈ H ₃₇ NH ₂	10	165	660	29	88	48/49	71/70	16
		20	140	585	32	96	49/50	74/73	9
		30	147	600	32	93	48/49	70/59	7
		60	146	610	32	91	48/48	68/69	5
		90	135	610	27	83	46/47	66/53	4

FORMULA DE ENSAYO: Negro de

Ejemplo Nº:	Amina	Vulcaniza- ción, 3 atm. mints.	$\frac{F}{\text{kp/cm}^2}$	$\frac{D}{\%}$	Módulo 300%
2	NH ₃	10	90	795	11
		20	157	660	27
		30	150	650	27
		45	144	665	24
		60	135	650	24
3	nC ₃ H ₇ NH ₂	10	175	715	21
		20	154	625	30
		30	157	645	27
		60	155	660	25
		90	158	665	21
4	C ₁₈ H ₃₇ NH ₂	10	165	660	29
		20	140	585	32
		30	147	600	32
		60	146	610	32
		90	135	610	27



FORMULA DE ENSAYO: Negro de carbón MT térmico

m ²	D %	Módulo		Dureza 23/75	Elasticidad 23/75	Str. kp/4 mm.
		300%	500%			
	795	11	29	33/34	61/60	5
	660	27	77	45/46	67/71	14
	650	27	77	46/46	68/71	8
	665	24	71	44/45	68/71	5
	650	24	69	43/42	68/70	5
	715	21	67	46/46	70/71	16
	625	30	88	48/49	73/71	11
	645	27	83	47/47	72/71	8
	660	25	79	47/47	68/69	5
	665	21	69	44/45	68/69	5
	660	29	88	48/49	71/70	16
	585	32	96	49/50	74/73	9
	600	32	93	48/49	70/69	7
	610	32	91	48/48	68/69	5
	610	27	83	46/47	66/68	4

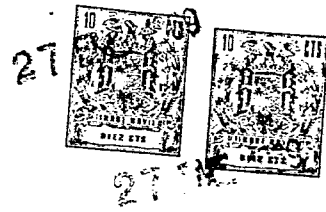


FORMULA DE ENSAYO: Negro de carbón MI térmico

Ejemplo No:	Amina	Vulcanización 3 atm. mins.	F kp/cm ²	D %	Módulo 300% 500%	Dureza 23/75	Elasticidad 23/75	Str. kp/4 mm.
5	(C ₂ H ₅) ₂ NH	10	170	675	24 80	46/45	71/71	17
		20	170	620	35 101	49/49	73/73	7
		30	160	660	35 103	48/48	71/72	5
		60	155	615	29 93	48/48	71/71	4
6	(C ₂ H ₅) ₃ N	10	160	725	19 59	43/40	66/67	15
		20	26	275	-	48/48	71/71	6
		30	20	280	25	46/47	70/70	5
		60	30	340	25	45/46	66/68	4
7	C ₁₂ H ₂₅ N(CH ₃) ₂	10	153	755	24	43/45	65/67	4
		20	162	655	16 45	44/40	66/67	15
		30	145	625	27 75	48/48	70/69	13
		60	120	615	27 77	47/48	67/68	11
					24 72	47/47	65/65	7

FORMULA DE ENSAYO: Negro de

Ejemplo Nº:	Amina	Vulcaniza- ción 3 atm. mins.	F kp/cm ²	D %	Módulo 300%
5	$(C_2H_5)_2NH$	10	170	675	24
		20	170	620	35
		30	160	660	35
		60	155	615	29
		90	148	620	27
6	$(C_2H_5)_3N$	10	160	725	19
		20	26	275	-
		30	20	280	25
		60	30	340	25
		90	45	405	24
7	$C_{12}H_{25}N(CH_3)_2$	10	153	735	16
		20	162	655	27
		30	145	625	27
		60	120	615	24



FORMULA DE ENSAYO: Negro de carbón MT térmico

\bar{T} kp/cm ²	D %	Módulo		Dureza 23/75	Elasticidad 23/75	Str. kp/4 mm.
		300%	500%			
170	675	24	80	46/45	71/71	17
170	620	35	101	49/49	73/73	7
160	660	35	103	48/48	71/72	5
155	615	29	93	48/48	71/71	4
148	620	27	83	45/47	70/69	4
160	725	19	59	43/40	66/67	15
26	275	-	-	48/48	71/71	6
20	280	25	-	46/47	70/70	5
30	340	25	-	45/46	66/68	4
45	405	24	-	43/45	65/67	4
153	755	16	45	44/40	66/67	15
162	655	27	75	48/48	70/69	13
145	625	27	77	47/48	67/68	11
120	615	24	72	47/47	65/68	7



27

27

FORMULA DE ENSAYO:

Negro de carbón MF térmico

Ejemplo n.º:	Amina	Vulcaniza- ción 3 atm. ,mins.	E kp/cm ²	D, %	Módulc. 300% 50%	Dureza 23/75	Elasticidad 23/75	Str. kp/4 mm.
8	C ₁₈ H ₃₇ NHCH ₃	10	186	66%	27 83	43/46	59/72	7
		20	175	60%	40 121	49/51	72/73	14
		30	175	59%	41 120	49/50	71/73	7
		45	160	60%	37 111	48/49	70/72	5
		60	163	58%	37 111	48/49	70/72	5
		90	160	50%	32 101	47/48	59/71	5

FORMULA DE ENSAYO: Negro de

Ejemplo nº:	Amina	Vulcaniza- ción 3 atm. , mins.	F kp/cm ²	D, %	Mód 300%
8	C ₁₈ H ₃₇ NHCH ₃	10	186	685	27
		20	175	605	40
		30	175	590	41
		45	160	600	37
		60	163	588	37
		90	160	600	32



FORMULA DE ENSAYO: Negro de carbón MI térmico

$\frac{F}{\text{kp/cm}^2}$	D, %	Módulo		Dureza 23/75	Elasticidad 23/75	Str. kp/4 mm.
		300%	500%			
186	68.5	27	83	43/46	69/72	7
175	60.5	40	121	49/51	72/73	14
175	59.9	41	120	49/50	71/73	7
160	60.0	37	111	48/49	70/72	5
163	58.8	37	111	48/49	70/72	5
160	50.0	32	101	47/48	69/71	5



27 DE 1969

Una comparación de los datos de vulcanización de los ejemplos 2 a 8 muestra que la N-metilestearilamina (ejemplo 8) dá los valores más favorables con respecto al rendimiento de reticulación y estructura celular según se refleja en el elevado nivel de resistencia, acompañado de un elevado módulo y valores de dureza. El amoniaco (ejemplo 2) y la aminos terciarias (ejemplos 6 y 7) no dan vulcanizados satisfactorios. El rendimiento de vulcanización no es tampoco suficiente. Las aminos primarias (ejemplo 3 y 4) y la dietilamina dan unos rendimientos de reticulación ligeramente mejores si bien no son, sin embargo, tan buenos como los del ejemplo 8. Ante todo, es demasiado grande la tendencia hacia la reversión (reducción en resistencia, valores de tracción y dureza). La reversión se reduce considerablemente mediante N-metilestearilamina (ejemplo 8).

NOTA

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 Alemania con fecha 24 de noviembre de 1967, bajo el número P 17 20 752.2; 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; sobre: "PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA ESTABILIDAD DE VULCANIZADO DEL CIS-1,4-POLIISOPRENO"; caracterizándose por lo siguiente:



27

- 1^a.- Procedimiento para mejorar la estabilidad de vulcanizado del cis-1,4-poliisopreno, caracterizado porque comprende la inactivación de una solución de poliisopreno que contiene un catalizador en un disolvente orgánico, con una
5. mezcla que comprende un alcohol alifático inferior, un estabilizador convencional y una pequeña cantidad de una amina secundaria alifática o cicloalifática, cuyos radicales alquilo o cicloalquilo contienen juntos como mínimo 10 átomos de carbono.
10. 2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque como amina secundaria se utiliza un derivado de metil amina, tal como metilestearilamina.
- 3^a.- Procedimiento para mejorar la estabilidad de vulcanizado del cis-1,4-poliisopreno; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- 15 Esta Memoria consta de 21 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,
27 DE 1939
FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.
BOISSE Y MODEY
E. Hernández Rola