

F-133
EX-USA

16708

49 ABR



SECCION TECNICA
REGISTRACION I. P. C.
CLASE <u>C 08</u>
SUBCLASE <u>D</u>

=====

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 SIN-
TETICOS"

=====

Inventores: Virgil Deland Mansley, Fred Keith
Morgan y Raymond George Newberg.

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A.,
nº 725.894 de fecha 1 mayo 1968.



MEMORIA DESCRIPTIVA

- Esta invención se refiere de manera general a la preparación de nuevas mezclas de cauchos para utilizar en una serie de productos que incluyen bandas de rodadura para neumáticos de todo tipo de vehículos terrestres y aéreos. Más particularmente, la presente invención se refiere a la preparación de composiciones de caucho que comprenden mezclas de polímeros caucho alfincatalizados y de peso molecular controlado y cauchos de estireno-butadieno. - - - - -
- 5.
10. Los cauchos de estireno-butadieno (denominados a continuación como "SBR") se desarrollaron durante la Segunda Guerra Mundial como sustituto del caucho natural y se identificaban inicialmente como GR-S. El SBR es el caucho sintético producido más comunmente y los métodos de fabricación del SBR son bien conocidos en la industria del caucho. La fabricación clásica del SBR implica usualmente la copolimerización de aproximadamente 3 partes de butadieno con aproximadamente 1 partes de estireno. Estos materiales se suspenden en forma de emulsión finamente dividida en una gran proporción de
- 15.
20. agua, en presencia de algún tipo de jabón o detergente, un iniciador o catalizador adecuado (usualmente un peróxido) y un agente modificador de la cadena (usualmente un mercaptano) durante la polimerización. Utilizando un sistema redox adecuado tal como sulfato ferroso, dextrosa y un fosfato complejo,
25. la polimerización puede obtenerse a una temperatura de aproximadamente 40°F (aproximadamente, 4°C). El último tipo de poli-



merización es conocido como producción en frío de caucho. Para los fines de la presente invención, son útiles cualesquiera de los cauchos SBR clásicos que contengan de 5 a 40% en peso de estireno. - - - - -

- 5. Los cauchos sintéticos y los polímeros preparados por polimerización de olefinas y de diolefinas en presencia de alfincatalizador son conocidos desde hace muchos años. Tales polímeros o cauchos se han denominado "alfincauchos" y en la industria del caucho designaban productos de peso molecular muy 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, excelente resistencia al desgaste, son muy difíciles sino imposibles, de trabajar en la maquinaria existente bajo condiciones normales de tratamiento. - - - - -
- 10.
- 15.

- 20. Recientemente, se ha hallado posible controlar el peso molecular de los polímeros alfincatalizados. Según un proceso, se emplearon varios derivados dihidro de compuestos aromáticos en polimerizaciones alfincatalizadas para producir cauchos útiles que tenían 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 alfincatalizados de peso molecular controlado permanecían substancialmente iguales que las de los polímeros alfincatalizados en los que no se controlaba el peso molecular. - - - - -
- 25.



Se ha descubierto ahora que los polímeros caucho alfinca-
talizados de peso molecular controlado pueden mezclarse con
SBR para proporcionar productos de unas características de
desgaste y de una tratabilidad extremadamente buenas. Espe-
cíficamente, los polímeros caucho alfincatalizados y de peso
molecular controlado, como se han descrito anteriormente, se
mezclan con desde 50 a 95% en peso, basado en el peso total
de la mezcla, de SBR para proporcionar las nuevas mezclas
de la presente invención. Tales mezclas de polímeros alfinca-
talizados y de peso molecular controlado y de SBR producen
productos nuevos y útiles que tienen una combinación de
características y propiedades desconocidas hasta ahora. Una
realización preferida de la presente invención comprende un
polímero alfincatalizado y de peso molecular controlado que
tiene una viscosidad Mooney de 30 a 80 mezclado con de apro-
ximadamente 50 a aproximadamente 95% en peso, basado en el
peso total de la mezcla, de SBR. - - - - -

Un procedimiento para preparar polímeros alfincataliza-
dos y de peso molecular controlado útiles en las nuevas mez-
clas de la presente invención, implica, de manera general,
polimerizar monómero o monómeros adecuados en presencia de un
alfincatalizador, un agente de control del peso molecular y
un diluyente hidrocarburo inerte. Los ejemplos de los dilu-
yentes hidrocarburo adecuados incluyen pentano, hexano,
ciclohexano, decalin y mezclas de los mismos, prefiriéndose
los solventes con punto de ebullición superior. Se han obte-
nido resultados particularmente buenos con hidrocarburos
alifáticos de cadena ramificada substancialmente puros, dado
que las actividades de los alfincatalizadores 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 diolefinicos conjugados que no tengan más de 12 átomos de carbono, preferentemente 4-12 átomos de carbono tales como, por ejemplo, 1,3-butadieno o isopreno o la copolimerización de tales compuestos diolefinicos con otros compuestos diolefinicos o con otros monómeros polimerizables, tales como estireno. Otros materiales monoméricos utilizados para preparar los polímeros alfincatalizados y de peso molecular controlado, útiles en la presente invención, incluyen, por ejemplo, otros butadienos tales como 2,3-dimetil-1,3-butadieno, piperileno, 3-furil-1,3-butadieno, 3-metoxi-1,3-butadieno y similares; olefinas arilo tales como estireno y varios alquilestirenos p-metoxiestireno, alfa-metilestireno, vinilnaftaleno y similares; vinilciclobutano, vinilciclopentano y otros hidrocarburos no saturados. Los polímeros de 1,3-butadieno y los copolímeros de 1,3-butadieno con estireno e isopreno son particularmente útiles. Cuando los polímeros deben utilizarse en mezclas para bandas de rodadura de neumáticos la proporción de butadieno y/o otros compuestos diolefinicos conjugados en el polímero alfincatalizado de peso molecular controlado será ordinariamente por lo menos el 50% en peso del polímero. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

La expresión "polímero alfincatalizado" como se utiliza aquí, significará un polímero preparado en presencia de un



alfincatalizador que comprende una mezcla íntima de un compuesto de sodio alquénilo, un alcóxido sódico y un haluro de metal alcalino tal como por ejemplo, una mezcla de isopropóxido sódico, sodio alilo y cloruro sódico. Tales alfin-

5. catalizadores pueden prepararse (1) haciendo reaccionar cloruro de amilo con sodio y, después, (2) haciendo reaccionar el producto de (1) con un metilalquilcarbonilo y una olefina

Los pesos moleculares de los polímeros preparados en presencia de un alfin-

10. catalizador pueden controlarse con ciertos agentes de control del peso molecular o, más específicamente, ciertos derivados dihidro de hidrocarburos aromáticos se hallan presentes durante la polimerización. Estas polimerizaciones alfin-

15. catalizadas dan productos finales poliméricos que tienen un alto contenido de elastómero con baja viscosidad intrínseca. - - - - -

Los derivados dihidro de hidrocarburos aromáticos útiles como agentes de control del peso molecular incluyen

20. 1,4-dihidrobenceno, 1,4-dihidronaftaleno, 1,2-dihidrobenceno, dihidrotolueno, dihidroxileno y similares y mezclas de los mismos. Se obtuvieron resultados particularmente buenos con 1,4-dihidrobenceno y 1,4-dihidronaftaleno. - - - - -

Al preparar los polímeros alfin-

25. catalizados a utilizar en las mezclas de caucho preparadas según la presente invención, debe elegirse el tipo de agente de control del peso molecular y la cantidad utilizada 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 peso molecular o un valor de viscosidad Mooney dados, 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 el tipo del diluyente empleado. En general, la cantidad de agente de control del peso molecular que se utiliza puede variar de aproximadamente 1 a 80%, basado en el peso del monómero, siendo la cantidad usual del orden de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 6%. Debe sobreentenderse que el tipo y la cantidad de cualquier agente particular de control del peso molecular, así como otras condiciones del proceso utilizadas al preparar polímeros alfin-catalizados no es una característica esencial de esta invención, excepto para que los polímeros producidos tengan un peso molecular de menos de aproximadamente 2.000.000. - -
- 10.
- 15.
- 20.

Según el procedimiento de la presente invención, se preparan nuevas mezclas de caucho incorporando en un caucho SBR de aproximadamente 5% a aproximadamente 50% en peso, basado en el peso total de la mezcla, de un polímero alfin-catalizado. Los polímeros alfin-catalizados y el SBR pueden mezclarse entre sí en maquinaria comercial existente para el tratamiento de cauchos, tales como mezcladoras Banbury o

25.



molinos de cilindros, empleando técnicas convencionales.-

- En otra realización de la presente invención el polímero alfincatalizado se incorpora en el SBR mientras el primero se halla en la "etapa argamasa". La "etapa argamasa" puede definirse como el producto descargado del reactor de polimerización antes de la eliminación del diluyente hidrocarburo inerte. Tal producto contiene una concentración de sólidos caucho de aproximadamente 1 a aproximadamente 30% en peso. El polímero caucho alfincatalizado puede añadirse al SBR en la etapa argamasa de cualquier manera conveniente. Por ejemplo, el polímero alfincatalizado puede bombearse en un recipiente agitado que contenga el SBR mientras se prosigue la agitación del recipiente y mientras se mantiene la temperatura del recipiente dentro del orden de aproximadamente 50°F a 250°F (aproximadamente, 10°C a 120°C). La combinación de SBR y de polímeros alfincatalizados en etapa argamasa debe agitarse hasta que el SBR está completamente homogenizado con el polímero alfincatalizado. Después de que se ha mezclado completamente el polímero alfincatalizado en el SBR, el diluyente hidrocarburo se elimina en una operación adecuada de recuperación del diluyente y se obtiene un producto sólido de caucho que comprende una mezcla de SBR y polímero alfincatalizado. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Se ha hallado que para muchas aplicaciones y en particular para utilizar en composiciones para bandas de rodadura de neumáticos, los polímeros alfincatalizados utilizados en las mezclas de la presente invención pueden ser extendidos en aceite, es decir, pueden añadirse para extender di-
- 25.



cho polímero de aproximadamente 30 partes a aproximadamente 150 partes de aceite por 100 partes de polímero alfincatalizado. Para materiales para bandas de rodadura de neumáticos, un límite práctico superior es de aproximadamente 80 a 100

5. partes de aceite por 100 partes de polímero alfincatalizado.

En general, son aplicables y útiles cualesquiera de los aceites extensores comercialmente disponibles para extender los polímeros alfincatalizados utilizados en las mezclas de la presente invención. Preferentemente, el extensor es un

10. hidrocarburo oleoso líquido tal como un aceite mineral que tiene un punto de ebullición bien por encima de las temperaturas que se darán durante el uso; para usos ordinarios, el aceite extensor no debe hervir por debajo de aproximadamente 450°F (aproximadamente, 232°C) y preferentemente no debe her-

15. vir por debajo de aproximadamente 550 a 600°F (aproximadamente, 288°C a 316°C). En la Tabla I siguiente se dan ejemplos de varios extensores hidrocarburo líquidos aceitosos útiles. - - - - -

TABLA I

Aceite	Fabricante	Composiciones (1)			Peso específico	Punto de fusión (2)	Punto de vaporización	Punto de ebullición
		%Ca	%Cn	%Cp				
Sundex 790	Sun Oil Company	34	32	34	+50°F	415°F	117°F	
Sundex 890	" "	48	8	44	+50°F	415°F	94°F	
Sundex 8125	" "	40	26	34	+50°F	440°F	115°F	
Circosol 380	" "	14	41	45	-5°F	395°F	179°F	
Aceite ligero de tratamiento de cauchos Circo	" "	20	39	41	-40°F	330°F	157°F	
Dutrex 1726	Shell Oil Company	39	23	38	+65°F	440°F	105°F	
Dutrex 726	" "	41	24	35	+60°F	425°F	105°F	
Philrich - 5	Phillips Petroleum Company	-	-	-	+55°F	480°F	110°F	
Califlux - GP	Golden Bear Oil Corp.-	-	-	-	+45°F	-	665°F	

(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

(2) 20 = 2F - 32 x 0,555





El aceite extensor se añade preferentemente durante la fase argamasa bombeando los polímeros alfincatalizados en un recipiente agitado y añadiendo el aceite extensor mientras se mantiene la agitación. El aceite extensor puede añadirse también al polímero alfincatalizado en una mezcladora Banbury o en un molino de cilindros después de que se ha eliminado el diluyente de dicho polímero. - - - - -

Si se desea, además de aceite extensor, pueden añadirse otros ingredientes de formulación tales como negro de carbón, óxido de zinc, ácido esteárico, azufre, aceleradores y similares, a la mezcla de caucho de la presente invención ya sea incorporándolos en el polímero alfincatalizado mientras éste se halla en la etapa argamasa o mezclándolos con las mezclas de caucho utilizando maquinaria de tratamiento tal como mezcladoras Banbury y molinos de cilindros. - - - - -

En la producción de mezclas para utilizar en fórmulas para bandas de rodadura para neumáticos pueden incorporarse cualesquiera de los negros de carbón convencionales ya sea en la fase argamasa o en las mezclas de caucho después de la eliminación del diluyente. Si bien puede utilizarse cualquiera de los negros de carbón incluyendo los negros de hornos, los negros de canales o incluso los termoatómicos para obtener compuestos adecuados para muchos fines, los negros de hornos finos de refuerzo tienen de manera general propiedades que son superiores a las de los otros. Los ejemplos de los negros de hornos particularmente útiles en las fórmulas de alfincaucho para bandas de rodadura de neumáticos incluyen los siguientes negros de hornos de alta abrasión



(HAF) y los negros de hornos intermedios de superabrasión

(ISAF): - - - - -

TABLA II

Marca	Fabricante	Tipo	Tamaño de partícula milimicras	Area superficial m ² /g
Vulcan 6	Cabot Corp.	ISAF	23	115
Vulcan 3	" "	HAF	29	75
Statex 125-H	Columbian Carbón	ISAF	---	---

Además del negro de carbón, pueden mezclarse con las mezclas de caucho de la presente invención otras cargas, pigmentos y aditivos, tales como, por ejemplo, arcillas caolín, blanco de España (CaCO₃), Litopón (30% de ZnS₂ y 70% de BaSO₄), dolomita (CaCO₃ y MgCO₃), óxido de zinc, dióxido de titanio, "Hysil" (dióxido de sílice) 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. -

10. En las formulaciones para bandas de rodadura de neumáticos, la cantidad de negro de carbón utilizada es preferentemente de aproximadamente 30-35% a 60 o incluso 65% en peso basado en la cantidad total de mezcla de caucho presente en la composición. Son también utilizables otras cantidades.

15. Parte del negro de carbón puede substituirse por otros pigmentos. - - - - -

La práctica más detallada de la invención se ilustra mediante los ejemplos siguientes en los que las partes se dan



en peso a no ser que se indique de otra forma. - - - - -

EJEMPLOS 1-4

Se prepararon copolímeros de butadieno y estireno o isopreno polimerizando estos monómeros en presencia de un alfin catalizador y 1,4-dihidronaftaleno como agente de control del peso molecular. Los productos de caucho resultantes en tres de los ejemplos se extendieron mezclándolos con 37,5 partes de aceite Sundex 790 por cada 100 partes de caucho. En el ejemplo 1 se polimerizó 80% de butadieno con 20% de isopreno y el producto extendido en aceite tenía un Mooney de 54. En el ejemplo 2, se polimerizó 85% de butadieno con 15% de estireno y el producto no extendido en aceite tenía un Mooney de 72. En los ejemplos 3 y 4, se polimerizó 95% de butadieno con 5% de isopreno y estireno, respectivamente, y los productos resultantes extendidos en aceite tenían Mooneys de 52 y 48 respectivamente. - - - - -

Se prepararon cuatro muestras de los anteriores productos de caucho para el ensayo en bandas de rodadura de neumáticos. Las composiciones de bandas de rodadura se prepararon mezclando los distintos ingredientes para formar productos de caucho en una mezcladora clásica Banbury. Las fórmulas para las bandas de rodadura se dan a continuación en la Tabla III.



TABLA III

Ingredientes	1	2	3	4	Control
80/20 butadieno/isopreno	48,2	-	-	-	-
85/15 butadieno/estireno	-	35,0	-	-	-
95/5 butadieno/isopreno	-	-	48,2	-	-
95/5 butadieno/estireno	-	-	-	48,2	-
SBR-3770 (1)	131,0	131,0	131,0	131,0	201,0
Statex 125 H (2)	42,0	42,0	42,0	42,0	24,0
Sundex 790	9,2	20,4	8,2	8,2	15,0
Oxido de Zinc	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Acido esteárico	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Agerite H.P. (3)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Cera 1115 (4)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Difenilguanadina	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Santocure N.S. (5)	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Azufre polimerizado	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0

- (1) 100 partes de caucho de estireno-butadieno de elevado Mooney
75 partes de negro ISAF
50 partes de aceite altamente aromático
- (2) Negros de hornos intermedios de superabrasión y alta estructura
- (3) 65 partes de fenil B-naftilamina; 35 partes de difenil-p-fenilendiamina
- (4) Cera de parafina hidrocarburo
- (5) N-tert-butil-2-benzotiazolsulfuramida

Se prepararon, según procesos clásicos, cubiertas que tenían bandas de rodadura preparadas a partir de las fórmulas indicadas anteriormente en la Tabla III. Se prepararon cubiertas de rayón con cuatro capas, de 8,25 x 14 y se ensayaron en vehículos del parque a velocidades medias de 60-70 millas por hora (aproximadamente, de 97 a 113 Km/h) durante 12.000 millas (aproximadamente, 19.000 Km). La carga por neumático era de aproximadamente 1380 libras (aproximadamente, 625 Kg). Los resultados de los ensayos de desgaste de los neumáticos se presentan en la Tabla IV siguiente:



TABLA IV

Ejemplo	Mezcla de polímeros	Régimen de desgaste como porcentaje de control	
		Eje	Media general
Control 100%	SBR - 3770	100	100
1	SBR - 80/20 butadieno/isopreno	107	108
2	SBR - 85/15 butadieno/estireno	107	106
3	SBR - 95/5 butadieno/isopreno	113	112
4	SBR - 95/5 butadieno/estireno	114	111

Es evidente de los resultados de la Tabla IV anterior que las cubiertas que tenían bandas de rodadura fabricadas a partir de caucho SBR mezclado con polímeros alfinccatalizados según la presente invención tenían una resistencia al

5. desgaste inesperadamente e inusitadamente buena. En cada caso, la adición del polímero alfinccatalizado mejora de forma importante la resistencia al desgaste del SBR. Además, se observó que la adición de los polímeros experimentales reducía la tendencia del agrietado de las estrias de las

10. bandas de rodadura. Además, los conductores de los vehículos de ensayo observaron que las características de tracción se mejoraban (resistencia al deslizamiento, frenado, derrapaje, etc.) sobre el control de SBR. - - - - -

N O T A

15. 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

1.- Procedimiento para preparar cauchos sintéticos, caracterizado porque incluye las etapas de obtener un polímero



29 Abr

(A) de tipo caucho alfin catalizado que tiene un peso molecular de menos de aproximadamente 2 millones, eventualmente preparado en presencia de un alfin catalizador que comprende un alcóxido sódico, un compuesto de sodio alqueno y un haluro de metal alcalino y de un diluyente hidrocarburo inerte; proveer un caucho (B) de estireno-butadieno que contiene de aproximadamente 5 a 40% en peso de estireno, y trabajar conjuntamente ambos componentes para constituir un caucho sintético en el que (B) se halla incorporado en una cantidad de por lo menos 50% en peso, basado en el peso total de (A) y (B). - - - - -

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque (A) 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 (A) es un homopolímero de una diolefina conjugada que tiene 4-12 átomos de carbono. - - - - -

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque (A) es un homopolímero de 1,3-butadieno. - -

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque (B) representa de 50 a 95% del peso total de (A) y (B). - - - - -

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque (A) tiene una viscosidad Mooney de aproximadamente 30 a aproximadamente 80. - - - - -



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

5. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque (A) es un copolímero de butadieno y estireno que contiene por lo menos 50% en peso de butadieno. -

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, además de (A) y (B), se provee por lo menos 20% en peso, basado en el peso total de A, de un hidrocarburo líquido oleoso. - - - - -

10. 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, en el caso de utilización para la 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 negro de carbón, vulcanizándose la mezcla. - - - -

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

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

25. 13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque (A) se mezcla con (B) antes de eliminar de (A) el diluyente hidrocarburo. - - - - -



14.- "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR CAUCHOS SINTETI-
COS". - - - - -

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.

5.

BARCELONA, 29 ABR. 1969

P. A. M. CURELL SUÑOL

ns/dv.