

SECCION TECNICA  
S.A. FABRICACION I. P. C.  
CLASE C 08  
SUBCLASE D

PATENTE DE INVENCION

Le A 11 679-Sp.



## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA MEZCLA DE  
CIS-1,4- POLIISOPRENO Y ACEITE EXTENDEDOR DE CAUCHO.-

-----

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

-----

Los cauchos extendidos con aceite basados en  
caucho natural o en cis-1,4-poliisopreno poseen un inte-  
rés comercial y económico. Desafortunadamente, se encuen-  
tran implicadas considerables dificultades en la produc-  
ción a gran escala de mezclas de caucho natural-aceite, a

5.



la vez que resultan insatisfactorias las propiedades del vulcanizado de tales mezclas. La resistencia, el módulo y elasticidad a la tracción y la resistencia estructural se encuentran distantes de ser las adecuadas. Al igual que con las mezclas de caucho natural-aceite, los cis-1,4-poliisoprenos sintéticos extendidos con aceite, comercialmente disponibles, del tipo litio o titanio, proporcionan unos vulcanizados con propiedades insatisfactorias.

10. Esta invención se relaciona con mezclas de:

a) 100 partes en peso de un cis-1,4-poliisopreno que ha sido preparado mediante polimerización de isopreno en solución en un hidrocarburo con un catalizador organometálico mezclado de:

15. 1) tetracloruro de titanio y  
2) un trialquil aluminio y/o un eterato de trialquil aluminio, y terminación de la solución de polímero que contiene el catalizador mezclado con una diamina o poliamina alifática o cicloalifática y una amina secundaria alifática o cicloalifática que contenga al menos 10 átomos de

20. carbono, opcionalmente en mezcla con un alcohol alifático inferior, y ulterior estabilización con un anti-envejecedor convencional, y

b) de 15 a 50 partes en peso de un aceite extendedor de caucho alifático, nafténico o aromático.

25.

Un objeto de la invención es un procedimiento para producir una mezcla de cis-1,4-poliisopreno con un aceite extendedor de caucho, que comprende:

30. a) Polimerizar isopreno en solución en un disolvente inerte de un hidrocarburo alifático, cicloalifático o



aromático, empleando un catalizador mezclado organometálico a base de tetracloruro de titanio, un trialquil aluminio y/o un eterato de trialquil aluminio.

5. b) Inactivar dicho catalizador al final de la polimerización por adición de 0,05 a 0,5% en peso, basado en el poliisopreno, de una di- ó poliamina alifática o ciclo alifática y, simultánea o subsiguientemente, de 0,1 a 1 % en peso, basado en el poliisopreno, de una monoamina secundaria alifática o cicloalifática que contenga por lo menos 10 átomos de carbono.
10. c) Incorporar de 15 a 50 partes en peso, basado en el poliisopreno, de un aceite extendedor de caucho.
- d) Recuperar la mezcla de poliisopreno-aceite extendedor de caucho a partir de la solución obtenida por eliminación del disolvente.
15. Como variante, en la etapa b) puede añadirse adicionalmente un alcohol alifático inferior.
- La etapa de polimerización a) puede efectuarse de un modo convencional, proporcionando primero el disolvente
20. (el cual es un hidrocarburo tal como n-hexano, mezclas de hidrocarburos alcanos, benceno, tolueno o disolventes similares) e introduciendo los componentes catalíticos. Con preferencia, el tetracloruro de titanio y el trialquil aluminio (significando alquilo preferentemente un alquilo que contenga de 1 a 6 átomos de carbono) y/o el eterato de trial-
25. quil aluminio se añaden simultáneamente. La relación molar de titanio a aluminio es con preferencia de 1:1,5 a 1:0,7. La cantidad de éter, si lo hay, deberá ser suficiente para formar el eterato. La solución catalítica así producida se introduce en una solución de 8 a 20% de isopreno en el mismo
- 30.



disolvente y la polimerización se efectúa a temperaturas comprendidas entre 0 y 50°C. Se obtiene de esta forma una solución de cis-1,4-poliisopreno.

5. La etapa de inactivación b) puede realizarse por adición de las aminas disueltas en un disolvente inerte, preferentemente en el disolvente utilizado en la etapa de polimerización. La concentración de la solución de amina puede estar comprendida entre 1 y 20% en peso. Existen varios modos de operación, por ejemplo, puede añadirse primero una solución de la di- ó poliamina, seguido por un lavado opcional de la solución resultante con agua (con el fin de eliminar los residuos catalíticos solubles en agua) y la solución de la monoamina y el anti-envejecedor puede añadirse ulteriormente. También puede añadirse una solución que contenga ambas aminas.
- 10.
- 15.

- Las di- ó poliaminas (significando este término con preferencia tri- y tetraaminas) que pueden utilizarse en esta invención son, por ejemplo, di- ó poliaminas alifáticas que contengan radicales de hidrocarburo saturado con 1 a 10 átomos de carbono o radicales cicloalifáticos que posean de 5 a 7 átomos de carbono. Ejemplos de estas aminas son: 1,2-diamino etano, 1,2-di(metilamino)-etano, bis-(2-aminoetil)-amina, 1,11-diamino-3, 6,9-triazadecano, 1,3-diamino propano, bis-(2-aminopropil)-amina, 1,4-diamino butano, 1,6-diamino hexano y 1,4-diamino ciclohexano.
- 20.
- 25.

- Las monoaminas secundarias son aminas secundarias alifáticas o cicloalifáticas que contengan un total de por lo menos 9 átomos de carbono, preferentemente 9 a 25 átomos de carbono. Ejemplos de tales aminas son: di-2-etilhexil amina, dicitclohexil amina y, con preferencia, N-metil este-
- 30.



arilamina, u otros derivados de metilamina con un radical alquilo lineal o ramificado que contenga más de 9 átomos de carbono o mezclas de los mismos.

5. En ciertos casos, puede ser una ventaja añadir un alcohol alifático inferior tal como metanol, etanol o isopropanol a las aminas con el fin de mejorar su solubilidad. La cantidad de este alcohol puede, por ejemplo, estar comprendida entre 10 y 100% en peso basado en las aminas.

10. En la etapa c), se añade el aceite extendedor de caucho. Esta adición se efectúa a temperaturas comprendidas entre 10 y 50°C. Deben tomarse las debidas precauciones para procurar un mezclado total con la solución de caucho.

15. Aceites extendedores de caucho adecuados son los aceites minerales parafínicos, nafténicos o aromáticos, generalmente empleados en la industria del caucho o sus intermediarios, aceites de origen vegetal tal como aceite de linaza, hidrocarburos sintéticos y otros plastificantes sintéticos. Estos aceites pueden caracterizarse adecuadamente por su constante de viscosidad-densidad (VDC), haciéndose las siguientes distinciones principales:

<u>Constante de viscosidad-densidad</u>	<u>Clasificación de aceites minerales</u>
0,790 - 0,819	parafínico
0,820 - 0,849	relativamente nafténico
25. 0,850 - 0,899	nafténico
0,900 - 0,949	relativamente aromático
0,950 - 0,999	aromático
1,000 - 1,049	elevadamente aromático
> 1,050	extremadamente aromático

30. Los aceites extendedores de caucho preferidos son:



1) Plastificantes de aceites minerales

- a) Componentes parafínicos predominantemente : 55% en peso
5. Densidad  $d_{4}^{15}$  (g/ml) : 0,85 - 0,95
- Índice de refracción ( $n_D^{20}$ ) : 1,465 - 1,490
- Punto de anilina (PA - °C.) : 90 - 127
- Interceptación de refracción ( $n_D-0,5 \ d_{4}^{20}$ ) : < 1,048
- Constante de viscosidad/densidad
10. (D-0, 24-0, 022 log.(V<sub>2</sub>-35,5)) : 0,78 - 0,84
- 0,755
- b) Con componentes nafténicos elevados: 25% en peso de cicloalifáticos
15. Densidad  $d_{4}^{15}$  (g/ml) : 0,87 - 1,0
- Índice de refracción ( $n_D^{20}$ ) : 1,50 - 1,57
- Punto de anilina (PA - °C) : 30 - 90
- Interceptación de refracción ( $n_D-0,5 \ d_{4}^{20}$ ) : 1,042 - 1,060
- Constante de viscosidad/densidad
20. (D-0, 24-0, 022 log.(V<sub>2</sub>-35,5)) : 0,820 - 0,910
- 0,755
- c) con un gran componente de hidrocarburos aromáticos
- Densidad  $d_{4}^{15}$  (g/ml) : 0,960
- Índice de refracción ( $n_D^{20}$ ) : 1,55 - 1,60
25. Punto de anilina (PA - °C.) : 5 - 35
- Interceptación de refracción ( $n_D-0,5 \ d_{4}^{20}$ ) : 1,055
- Constante de viscosidad/densidad
- (D-0, 24-0, 022 log.(V<sub>2</sub>-35,5)) : 0,901
- 30 0,755



2) Hidrocarburos sintéticos:

- a) Hidrocarburos saturados, por ejemplo, poliisobutilenos o copolímeros de isobutileno, 1-buteno ó 2-buteno, con un peso molecular de 300 a 15.000.
5. b) Hidrocarburos insaturados, por ejemplo, polibutadieno, poliisopreno y copolímeros de butadieno e isopreno con olefinas tales como propileno, butileno y/o compuestos vinílicos aromáticos tales como estireno, o vinil tolueno, con un peso molecular de 300 a 15.000.
10. 3) Productos naturales, tales como:  
Alquitrán de pino  
Colofonia  
Cumaronas  
Aceite de linaza
15. 4) Plastificantes sintéticos, tales como:  
Esteres de ácido adípico  
Esteres de ácido azelaico  
Esteres de ácido fosfórico  
Esteres de ácido ftálico
20. Esteres de ácido sebácico  
Hidrocarburos de peso molecular bastante elevado  
Eteres  
Tioéter ésteres.

Para una información más detallada véase H.A.

25. Munderloh, Kautschuk y Gummi, Vol. 12 (1959) No. 9, págs. WT 246-256 y la solicitud copendiente US S.N. 813.688, presentada el 4 de abril de 1969.

- La etapa de recuperación d) emplea los métodos comunes para eliminar disolventes de soluciones de caucho, por ejemplo, el método que comprende introducir la solu-
- 30.



5. ción de caucho en agua caliente o un proceso de destilación por arrastre con vapor de agua. Los grumos extendidos con aceite retenidos en la etapa de recuperación pueden secarse de manera convencional, por ejemplo, en una cámara de secado o en un secador de cinta o en un extruder de husillo.

10. El caucho extendido con aceite obtenido por el procedimiento descrito anteriormente se distingue por sus propiedades sobresalientes. Tanto su comportamiento a la vulcanización, caracterizado por un comportamiento al quemado superficial y rendimiento de reticulación favorables, como también las propiedades de los vulcanizados tales como su resistencia a la tracción, módulo, dureza (Shore A) resiliencia y resistencia al desgarro son sustancialmente superiores a aquellas del poliisopreno standard comercial extendido con aceite. Existe una mejora particularmente marcada en la estabilidad a la reversión de los vulcanizados que puede observarse en todos los procesos de envejecimiento, por ejemplo, en la vulcanización a elevada temperatura de artículos de caucho de gran tamaño y en el esfuerzo dinámico permanente tal como ocurre por ejemplo en neumáticos para vehículos pesados.

15. EJEMPLO 1

a) Preparación del catalizador

25. Se introducen, bajo nitrógeno, en un recipiente seco equipado con un mecanismo de agitación, 68 ml de n-hexano. Se añaden simultáneamente, gota a gota y mientras se agita a una temperatura de 0°C, una solución de 1,252 g (66 moles) de tetracloruro de titanio en 134 ml de n-hexano y una  
30. solución de 0,678 g (59,4 moles) de trietil aluminio y



0,308 g (23,8 moles) de éter di-n-butílico en 134 ml de n-hexano. La suspensión marrón catalítica formada se agita durante 30 minutos a 0°C.

b) Polimerización

5. Se introducen, bajo nitrógeno, en un autoclave seco equipado con un mecanismo de agitación, 60 litros de hexano seco y 4400 g de isopreno. El contenido del autoclave se enfría a 8°C bajo nitrógeno. A esta temperatura se añade la suspensión de catalizador. La polimerización comienza inmediatamente sin ninguna evidencia de un período latente. El calor de polimerización se disipa mediante refrigeración externa de tal forma que la temperatura de polimerización ascienda lentamente a 12°C durante un período de 3 horas. Por este tiempo, se alcanza un grado de conversión de 97%. El
10. polímero tiene una viscosidad Mooney ML4'/100°C de 108.
- 15.

c) Preparación del caucho-aceite y elaboración

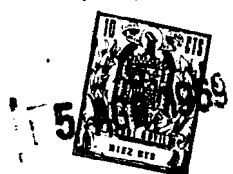
La solución de poliisopreno preparada como se ha descrito en b) se divide en ausencia de aire y humedad.

Caucho-aceite A

20. Una mitad de la solución polímera se mezcla con una solución de 2,2 g de bis-(2-aminoetil)-amina en 100 ml de benceno, y se agita la mezcla resultante durante 15 minutos. Se añade entonces con agitación una solución de 11 g de N-metilestearilamina y 11 g de 2,6-di-terc.-butil-4-metil-
25. fenol en 250 ml de hexano. Se añaden entonces 600 g de un aceite extendedor nafténico [Ingraplast NS<sup>(R)</sup>] y se distribuye completamente por agitación.

La solución de caucho-aceite así preparada se libera entonces del disolvente por introducción en agua a 92°C.

30. Los grumos de caucho-aceite húmedos como el agua se secan



durante 48 horas a 50°C en vacío. Contenido en aceite: 28 pphr, MI-4'/100°C = 48; Defo (80°C) = 650/23.

Caucho-aceite B, ensayo comparativo

5. La otra mitad de la solución de cis-1,4-poliisopreno preparada de acuerdo con b) se termina y estabiliza con una solución de 11 g de 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol y 20 g de etanol en 350 ml de hexano. Se añaden entonces 600 g de Ingraplast NS<sup>®</sup> y se agita la mezcla resultante hasta que es completamente homogénea. Adicionalmente, el
10. caucho-aceite B se procesa de la misma manera que el caucho-aceite A. Contenido en aceite: 28 pphr; MI-4/100°C = 46; Defo (80°C) = 325/14.

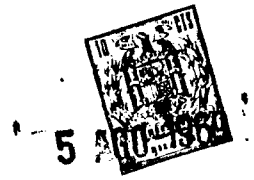
15. Las mezclas caucho-aceite preparadas de acuerdo con el ejemplo 1 fueron comparadas con otra, con una mezcla de caucho natural-aceite y con dos productos comerciales (tipo litio y tipo titanio), en una serie de ensayos.

Formulación de ensayo de caucho-aceite                      Partes en peso

	Caucho	100,0 <sup>x)</sup>
	ZnO	3,0
20.	Acido esteárico	2,0
	Aceite extendedor nafténico	25,0 <sup>xx)</sup>
	Negro de humo - HAF	60,0
	Azufre	2,5
	2-benzotiacil-N-ciclohexilsulfenamida	0,5
25.	N-fenil-N'-isopropil-p-fenilendiamina ASM 4010 NA	1,0
	Fenil- α-naftilamina ASM PAN	1,0

x) o cantidades correspondientes de caucho-aceite  
xx) y ningún aceite.

30. Orden de mezclado en los rodillos (400 x 200 m/m) 40° C.



	Caucho	aproximadamente 3 minutos de rotación
	ZnO	4 minutos
	ASM	5 minutos
5.	Negro de humo + ácido esteárico	17-18 minutos
	Acelerador	18 minutos
	Azufre	20-21 minutos
	Tiempo total de mezclado	22-23 minutos
	3 x estrecha, 3 x inversiones	

T A B L A I

Datos de vulcanización

Producto	Gancho bruto		Mezcla		Vulc.	3 atms	F	BD	I./kp/cm <sup>2</sup> H.		Shore A		E	Estruct.	
	ML-4 <sup>s</sup>	Defo H/E	ML-4 <sup>s</sup>	Defo H/E					300%	500%	25°	75°			250
	100°	80°	100°		I.ins		kp/cm <sup>2</sup>	%							
Según el ejem plo 1/A	48	600/23	37	500/9	10 20 30 60 90		146 195 192 178 175	555 520 490 490 500	65 104 110 102 98	131 190 198 185 178	51 61 62 60 60	48 59 61 59 58	36 41 41 39 39	44 51 50 49 47	26 40 38 35 32
Según el ejemplo 1/B	46	325/4	39	500/10	10 20		47 178	575 490	54 91	50 177	44 56	34 56	33 59	32 45	4 29
NK/RSS No. 1 + 25 pphr de aceite	-	-	31	400/14	10 20 30 60 90		83 153 157 133 118	420 490 460 430 405	43 85 94 83 79	- 160 - - -	45 57 59 59 59	56 53 56 55 53	32 37 37 35 35	39 41 44 41 38	6 26 26 21 18



T A B L A I

Datos de vulcanización

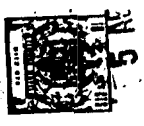
Producto	Caucho bruto		Mezcla		Vulc. 3 atms Mins	F kp/cm <sup>2</sup>
	ML-4' 100°	Defo H/E 80°	ML-4' 100°	Defo H/E		
Según el ejemplo l/A					10	146
	48	600/23	37	500/9	20	195
					30	192
					60	178
					90	175
Según el ejemplo l/B					10	47
	46	325/4	39	500/10	20	178
					30	175
NK/RSS No. 1 + 25 pphr de aceite					60	165
					90	150
					10	83
	-	-	31	400/14	20	153
				30	157	
				60	133	
				90	118	



F kp/cm <sup>2</sup>	BD %	M/(kp/cm <sup>2</sup> )H.		Shore A		E		Estruct. kp/4 mm
		300%	500%	23°	75°	23°	27°	
146	555	65	131	51	48	36	44	26
195	520	104	190	61	59	41	51	40
192	490	110	198	62	61	41	50	38
178	490	102	185	62	59	39	49	35
175	500	98	178	60	58	39	47	32
47	575	34	50	44	34	33	32	4
178	490	91	177	58	56	39	45	29
175	455	104	-	59	58	39	45	28
165	450	96	-	58	56	39	44	20
150	440	89	-	57	56	38	43	14
83	420	43	-	45	36	32	38	6
153	490	85	160	57	53	37	41	26
157	460	94	-	59	56	37	44	26
133	430	83	-	59	55	35	41	21
118	405	79	-	59	53	35	38	18

T A B L A I Continuation

Producto	Caucho bruto		Mezcla	Vule.	Defo H/E		3 atms	E	Estruct.				
	ML-4'	80°			ML-4'	100°				250	270		
	100°				kp/cm <sup>2</sup>	%	BD	300%	500%	Shore A	250	270	kp/4 mm
Producto comercial 25 pphr de aceite	42	500/15	51	775/15	68	500	52	66	44	35	33	36	5
					153	505	75	150	56	54	39	47	27
					160	495	81	165	59	58	39	50	28
Tipo titanio					120	405	83	-	59	57	36	46	17
					125	430	80	-	58	57	37	46	14
Producto comercial 35 pphr de aceite					73	700	19	45	40	33	34	39	10
					148	620	52	112	52	51	40	51	28
	47	1175/30	65	800/13	138	530	64	130	55	55	39	53	25
Tipo litio					125	500	58	125	55	55	38	49	21
					115	475	60	118	54	54	38	47	17



T A B L A I Continuuación

Producto	Caucho bruto		Mezcla		Vulc. 3 atms Mins.	F kp/cm <sup>2</sup>
	ML-4 <sup>t</sup> 100°	Defo H/E 80°	ML-4 <sup>t</sup> 100°	Defo H/E		
					10	68
					20	153
Producto comercial 25 pphr de aceite	42	500/15	51	775/15	30	160
Tipo titanio					60	130
					90	125
					10	73
					20	148
Producto comercial 25 pphr de aceite	47	1175/30	65	800/13	30	138
Tipo litio					60	125
					90	115



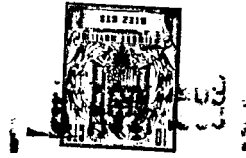
5

F kp/cm <sup>2</sup>	BD %	M/(kp/cm <sup>2</sup> )H.		Shore A		E		Estruct. kp/4 mm
		300%	500%	25°	75°	23°	27°	
68	500	32	66	44	35	33	36	5
153	505	75	150	56	54	39	47	27
160	495	81	165	59	58	39	50	26
120	405	83	-	59	57	36	46	17
125	430	80	-	58	57	37	46	14
73	700	19	45	40	33	34	39	10
148	620	52	112	52	51	40	51	28
138	530	64	130	55	55	39	33	25
125	500	58	125	55	55	38	49	21
115	475	60	118	54	54	38	47	17



N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas
5. 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 y número siguientes: 6 de agosto de 1968, nº P 17 95 068.4; acogiéndose por lo tanto
10. 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 la producción de una mezcla de cis-1,4-poliisopreno y aceite extendedor de caucho; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1.- Procedimiento para la producción de una mezcla de cis-1,4-poliisopreno y aceite extendedor de caucho, caracterizado porque comprende polimerizar isopreno en solución en un disolvente inerte de hidrocarburo alifático, cicloalifático o aromático, usando un catalizador mezclado organometálico basado en tetracloruro de titanio, un trialquil aluminio y/o un eterato de trialquil aluminio; inactivar dicho catalizador al final de la polimerización
20. por adición de 0,05 a 0,5% en peso, basado en el poliisopreno, de una di- ó poliamina alifática o cicloalifática y, simultánea ó subsiguientemente, de 0,1 a 1% en peso, basado en el poliisopreno, de una monoamina secundaria alifática o cicloalifática que contenga por lo menos 10 átomos de carbono; incorporar de 15 a 50 partes en peso, basado en el poliisopreno, de un aceite extendedor de caucho;
25. 30.



y recuperar la mezcla de poliisopreno-aceite extendedor de caucho de la solución obtenida por separación del disolvente.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa de inactivación del catalizador se añade adicionalmente un alcohol alifático inferior.
10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la di- ó poliamina se añade como una solución en un disolvente de hidrocarburo, la solución de caucho obtenida se lava con agua y la monoamina secundaria se añade subsiguientemente como una solución en un disolvente de hidrocarburo.
15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la di- ó poliamina se selecciona entre 1,2-diamino etano; 1,2-di(metilamino)-etano; bis-(2-aminoetil)-amina; 1,11-diamino-3,6,9-triazadecano; 1,3-diamino propano; bis-(2-aminopropil)-amina; 1,4-diamino butano; 1,6-diamino hexano; y 1,4-diamino ciclohexano.
20. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la monoamina secundaria es di-2-etilhexil amina, dicitclohexil amina y, preferéntemente, N-metil estearil-amina, u otros derivados de metilamina con un radical alquilo lineal o ramificado que contenga más de 9 átomos de carbono, o mezclas de los mismos.
25. 6.- Procedimiento para la producción de una mezcla de cis-1,4-poliisopreno y aceite extendedor de caucho; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

115 MAR 1960  
J. GOMEZ ACEBO  
p. Firmado: A. GARCIA GILAYO