

4 1 3 3 1 5

26



4 1 3 3 1 5

P.- 53.942

K 33 SPA

Int. Cl. CO8L 23/32

CO8F

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ
B.V.

entidad holandesa

establecida en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN POLI-
MERO MODIFICADO"

(Clase Internacional CO8d)

26



413315

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un polímero modificado a partir de un homopolímero o copolímero de un dieno conjugado, y al polímero modificado. Se refiere también a un procedimiento para la preparación de una composición vulcanizable que contiene azufre, a una composición así obtenida, a un procedimiento para vulcanizar esta composición, y a un producto vulcanizado obtenido por dicho procedimiento.

10 Por "composición vulcanizable" se entiende la composición en la que están presentes todos los ingredientes requeridos o deseados para la vulcanización, y que, por consiguiente, está lista para ser vulcanizada.

15 Por "composición que contiene azufre" se entiende una composición que, basado en el polímero, contiene como mínimo 0,5% en peso de azufre libre o de acelerador de la vulcanización que produce azufre. Las composiciones contienen también preferiblemente un óxido y/o sal de un metal divalente (p.ej. óxido de zinc, óxido de plomo, estearato de zinc, estearato de plomo o combinaciones de dichos óxidos con ácido esteárico). Además de ello pueden estar presentes, si se desea, otros aditivos, en particular cargas de refuerzo.

25 La invención es particularmente aplicable a



413315

caucho de isopreno, preferiblemente un polímero de isopreno, preparado con ayuda de un compuesto de hidrocarbilo-litio como iniciador o con ayuda de un catalizador de Ziegler. La invención es aplicable también a otros polímeros de dienos conjugados, por ejemplo polibutadieno y copolímeros estireno-butadieno, cualesquiera que sean el sistema de catalizador y el medio utilizados en su preparación. Por lo demás, los pesos moleculares medios de los polímeros de dieno pueden variar dentro de límites relativamente amplios. Así, los cauchos de isopreno pueden tener un LVN (número de viscosidad limitante) de 2 a 8.

Es sabido que los polímeros hidrocarbureados que comprenden poli(cis-1,4 isopreno), polibutadieno y caucho estireno-butadieno, pero en particular polipropileno y poliisobutileno, se pueden modificar por calentamiento con una monosulfonil-azida que tiene la fórmula RSO_2N_3 , en la cual R representa un radical orgánico. Como agente modificador se pueden emplear m-carboxi-bencenosulfonil-azida (es decir, el ácido 3-azido-sulfonilbenzoico). La cantidad de azida empleada puede variar desde 0,001 a 20% en peso, basado en el polímero a modificar. La sulfonil azida se puede mezclar con el polímero en estado sólido por medio de un mezclador de caucho convencional. El proceso de modificación se lle-

413315



5 va a cabo calentando la mezcla resultante a una temperatura a la cual se descompone la sulfonil azida, temperatura que puede ser de 90°C a 300°C. Por ejemplo, el polipropileno se modifica mezclándolo con 2%, basado en el peso del polímero, de 3-piridinsulfonil-azida, y calentando la mezcla resultante durante 2 horas a 150°C. El objeto del método conocido de modificación consiste en preparar productos que tienen características mejoradas de susceptibilidad de tinción, emulsionabilidad y adhesión a otros materiales.

10 Se ha encontrado que pueden mejorarse las propiedades mecánicas ("resistencia en crudo") de homopolímeros o copolímeros de dienos conjugados calentando una mezcla del polímero con un cierto tipo de azida en estado sólido en dos etapas.

15 Ahora, de acuerdo con la invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de un polímero modificado a partir de un homopolímero o copolímero de un dieno conjugado, procedimiento que comprende mezclar el polímero de dieno original en estado sólido a una temperatura comprendida entre 40°C y 140°C con 0,01 a 5% en peso de una monosulfonil-azida aromática que contiene uno o más grupos carboxilo unidos al grupo aromático y tiene un punto de fusión inferior a 140°C (etapa A), y calentar la mezcla resultante en estado sólido

413315



lido a una temperatura comprendida entre 140°C y 250°C durante al menos 30 segundos y como máximo 10 minutos (etapa B).

5 Debe entenderse que el punto de fusión de la azida incluye el comienzo de un intervalo de fusión en el caso que exista un tal intervalo, por ejemplo como resultado de la presencia de impurezas o debido a que se haya utilizado una mezcla de diversas sulfonil-azidas.

10 La etapa A se puede llevar a cabo a una temperatura que sea como mínimo tan alta que la azida comience a fundir (en el caso de un intervalo de fusión, ésta es la temperatura más baja de dicho intervalo), prefiriéndose para la etapa A una temperatura a la cual ha
15 ya fundido totalmente la azida, y que sea como mínimo 10°C más alta que la temperatura a la que comienza a fundir la azida.

20 La azida se puede mezclar con el polímero de dieno durante al menos 15 segundos, preferiblemente durante 1 a 5 minutos, con preferencia en un equipo de mezclado cerrado provisto de hélices, por ejemplo un mezclador interno o un extrusor. Las etapas A y B se llevarán a cabo, por regla general, en el mismo mezclador. Puede ser aconsejable, adicionalmente, antes de
25 comenzar la etapa A, mezclar previamente la azida con

413315



una porción del polímero a modificar, a fin de que la mezcla resultante se pueda tratar más fácilmente con el resto del polímero para formar una mezcla homogénea.

5 Es indeseable mezclar la azida con el polímero de dieno a una temperatura superior a 140°C, habida cuenta del riesgo de que la azida puede reaccionar con el polímero y/o descomponerse con excesiva rapidez y por tanto prematuramente (es decir, antes de haberse
10 mezclado suficientemente con el polímero), en cuyo caso el producto de descomposición (sulfonil-nitreno) puede reaccionar también demasiado rápidamente con el polímero.

15 La etapa B se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura inferior a 200°C.

La cantidad de azida empleada, basada en el polímero original, está comprendida preferiblemente entre 0,1 y 1,0% en peso, siendo las más preferidas cantidades de 0,1 a 0,5% en peso.

20 Se prefiere el empleo de ácido 3-azidosulfonilbenzoico como agente modificador. Más ejemplos de azidas adecuadas son ácido 2-hidroxi-5-azidosulfonilbenzoico, ácido 2-cloro-5-azidosulfonilbenzoico, ácido 1-azidosulfonil-4-carboximetoxibenzoico, ácido 4-azido-
25 sulfonil-1,2-benceno-dicarboxílico, ácido 4-neopentil-

413315



-5-azidosulfonilbenzoico y ácido 4-etil-5-azidosulfonilbenzoico.

5 En la preparación de una composición vulcanizable que contenga azufre, los ingredientes deseados, con la excepción del azufre y, como regla general, también del acelerador, se pueden mezclar con el polímero modificado una vez terminada la etapa B en un mezclador interno (o extrusor) separado o en el mismo aparato en el que se ha llevado a cabo la etapa B. El azufre y el acelerador se mezclan después en condiciones de temperatura más baja, por ejemplo en un mezclador de rodillos. Alternativamente, todos los ingredientes a añadir después de la etapa B se pueden incorporar en un mezclador de rodillos.

10
15 En muchos casos es deseable tener composiciones vulcanizables que contengan cargas de refuerzo, por ejemplo negro de humo o lo que se conoce como una carga de refuerzo "blanca", tal como sílice, además del polímero modificado, el azufre y otros ingredientes requeridos para vulcanización (tales como aceleradores y óxidos y/o sales de metales divalentes).

20
25 Si se utilizan cargas de refuerzo, las propiedades mecánicas de las composiciones vulcanizables alcanzan valores óptimos en el caso de que la totalidad de estas cargas y la totalidad de los restantes ingre-

413315



dientes citados se mezclen solamente con el polímero modificado obtenido en la etapa B una vez terminada dicha etapa, preferiblemente a una temperatura de mezclado inferior a 100°C. En algunos casos, se preferirá, sin embargo, que la carga de refuerzo esté ya presente durante la etapa A (y por consiguiente, también durante la etapa B). En estos casos es esencial, no obstante, que el azufre se mezcle únicamente con el polímero modificado después de haberse completado la etapa B, puesto que de lo contrario tendría lugar la vulcanización prematuramente. Se prefiere también emplear una temperatura inferior a 100°C durante este mezclado. Por regla general, el acelerador se añade junto con el azufre. Análogamente, los óxidos y/o sales de metales divalentes se mezclan preferiblemente sólo con el polímero modificado después de haberse completado la etapa B (si se añadiesen estos ingredientes en una fase anterior del procedimiento, reaccionarían de modo excesivamente enérgico con la azida o con el producto de descomposición de ésta, e inhibirían así la reacción de modificación). Si las etapas A y B se han llevado a cabo así en presencia de una carga de refuerzo y se ha utilizado algo más de azida que la cantidad que sería suficiente en el caso de que se hubiera añadido la carga de refuerzo después de la etapa B, las composiciones vulcanizables fi-

413315



26 MAYO 1973

nales tendrán todavía una resistencia en crudo muy favorable.

Si se desea, se puede utilizar una pequeña cantidad (por ejemplo, de 1 a 10 partes en peso por cada 100 partes en peso del polímero a modificar) de un aceite de elaboración junto con la carga de refuerzo durante la etapa A. Es posible también llevar a cabo la etapa A en presencia de otros aditivos, tales como por ejemplo anti-oxidantes, anti-ozonizantes, pigmentos y cargas no reforzadoras, con tal que estas sustancias no reaccionen demasiado enérgicamente con la azida o con el producto de descomposición de la misma durante la etapa A y/o la etapa B. Si se desea emplear aceites diluyentes, los cuales se incorporan usualmente en cantidades relativamente grandes, éstos se añaden por lo general sólo después de haber finalizado la etapa B.

La invención se refiere también a la preparación de composiciones vulcanizables que no contienen cargas de refuerzo.

EJEMPLO I

Se llevó a cabo cierto número de experimentos (1 a 5), utilizando un mezclador interno de tipo Meili en el que, a una velocidad de rotor de 60 r.p.m. y una temperatura inicial de 100°C, se mezcló en todos los

413315

casos una cantidad de 180 g de un caucho de isopreno (IR-305) de la manera que se especifica más adelante en esta memoria con 0,2% en peso de ácido 3-azidosulfonilbenzoico. El punto de fusión (intervalo de fusión) de esta azida era 120°C-122°C. El caucho de isopreno se había preparado por polimerización en solución en presencia de sec.butil-litio como iniciador y tenía un contenido en componente cis-1,4 de 90% (determinado por medio de resonancia magnética nuclear), un LVN (a 25°C en tolueno) de 7,0, y un valor de plasticidad Hoekstra de 71. El valor Hoekstra se determinó a 100°C por el método de E.W. Duck y J.A. Waterman, descrito en Rubber and Plastics Age, 42 (1961), 1079-83, utilizando un aparato como el descrito en Proceedings Rubber Technology Conference, (Actas de la Conferencia sobre Tecnología del Caucho), Londres, 1938, pág. 362.

Después de haber comenzado la etapa A de mezclado a 100°C, se dejó que se elevase la temperatura a 120°C en 0,5 minutos, manteniéndose dicha temperatura con agitación continuada durante 1,5 minutos (es decir, hasta que hubieron transcurrido 2 minutos desde el comienzo). Tan pronto como hubo transcurrido un tiempo de mezclado de 1,5 minutos (contado desde el comienzo), se añadió la mitad (25 p.c.c. = 25 partes en peso por cada 100 partes en peso de caucho) de la cantidad total

413315



de negro de humo HAF a utilizar (50 p.c.c.). Los esquemas de mezclado seguidos posteriormente, que comenzaron 2 minutos después del comienzo de la etapa A y 0,5 minutos antes del comienzo de la etapa B, se especifican en la Tabla A. La velocidad del rotor permaneció inalterada durante toda la etapa de mezclado A y se mantuvo en el mismo valor también durante la etapa B. La formulación total (excepto la azida) de los ingredientes a utilizar fue la siguiente:

10	Polímero	100 p.c.c.
	Negro de humo HAF	50 p.c.c.
	ZnO	5 p.c.c.
	Acido esteárico	3 p.c.c.
	Flectol H (1)	1 p.c.c.
15	Santoflex 13 (2)	1 p.c.c.
	Dutrex 729 HP (3)	4 p.c.c.
	Azufre	2,25 p.c.c.
	Santocure (4)	0,9 p.c.c.

(1) Nombre comercial de trimetildihidroquinoleína polimerizada

(2) Nombre comercial de N-1,3-dimetil-butyl-N'-fenilparafenilendiamina

(3) Nombre comercial de un aceite de elaboración aromático.

(4) Nombre comercial de N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida.



413315

Como se ve en la Tabla A, la adición de estos ingredientes tuvo lugar en parte al final de la etapa de mezclado A y en parte después de la etapa de reacción B.

5 Tan pronto como la etapa de mezclado A hubo transcurrido durante 2,5 minutos, se inició la etapa B elevando la temperatura a 150°C. Esta etapa tuvo lugar en el mismo mezclador Meili en el que se había llevado a cabo la etapa A. El período de tiempo transcurrido
10 entre el comienzo de la etapa A y el momento en que se alcanzó la temperatura última se muestra en la Tabla B. La etapa B se finalizó en todos los experimentos vaciando la mezcla de reacción del mezclador 5 minutos después del comienzo de la etapa A. Una vez que se hubieron añadido los restantes ingredientes a la mezcla en
15 un mezclador de rodillos de tipo Troester, a 60°C-70°C, se continuó el mezclado en este mezclador durante 7-5 minutos a esta temperatura, encontrándose invariablemente satisfactoria la aptitud de la mezcla para ser
20 elaborada durante dicha operación. Se determinaron después las propiedades mecánicas (resistencia en crudo) de las composiciones vulcanizables resultantes. Los resultados se resumen en la Tabla B.

25 Finalmente, las composiciones vulcanizables se vulcanizaron por calentamiento a 145°C durante el



413315

tiempo de Curado Optimo que se indica en la Tabla B,
tiempo que se determinó por medio de un reómetro Mon-
santo. La Tabla B resume también las propiedades de
los vulcanizados resultantes.

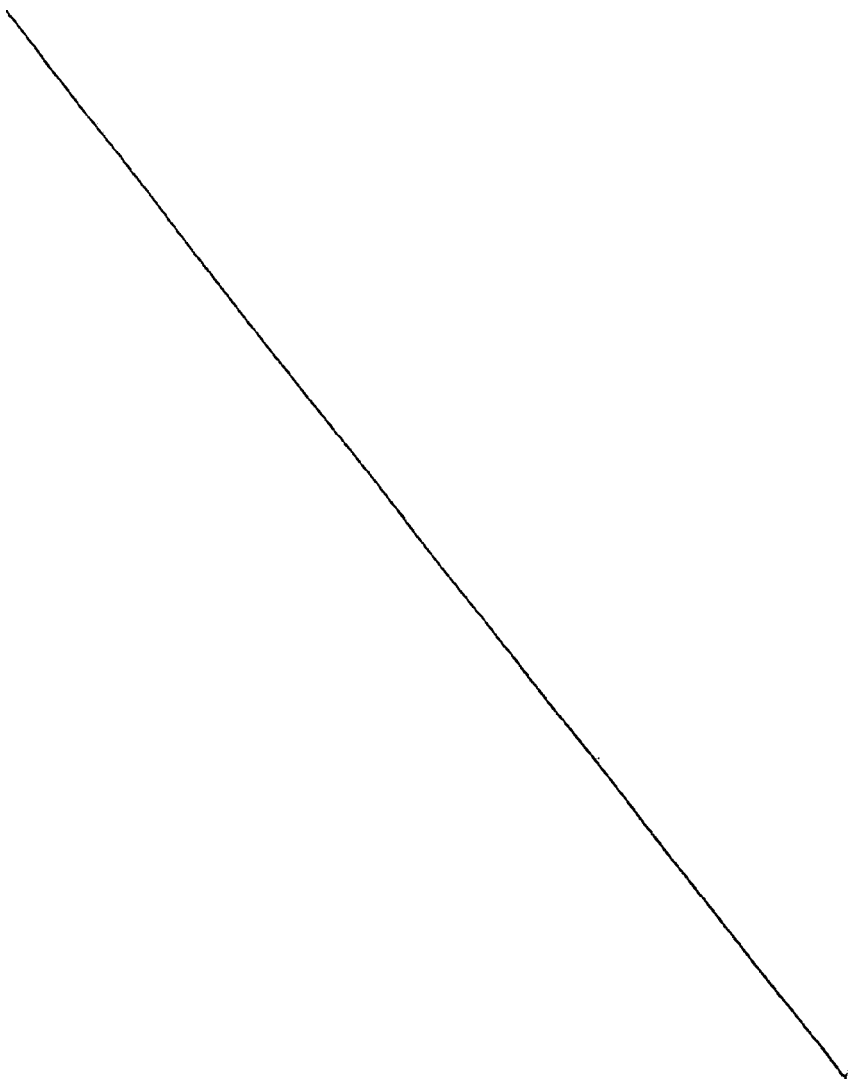


TABLA A

Tiempo, min., después del co- mienzo de la	Temperatu- ra, °C	Experimento				
		Núm. 1	Núm. 2	Núm. 3	Núm. 4	Núm. 5
0	100	caucho + azida	caucho + azida	caucho + azida	caucho + azida	caucho + azida
0,5	120					
1,5	120	HAF (la mitad)	HAF (la mitad)	HAF (la mitad)	HAF (la mitad)	HAF (la mitad)
2	120-125	HAF (el resto)	HAF (el resto)	HAF (el resto)	HAF (el resto)	HAF (el resto)
		ZnO	ZnO	-	-	ZnO
		ácido este- árico	ácido este- árico	-	-	ácido este- árico
		Flectol H	-	Flectol H	-	Flectol H
		Santoflex 13	-	Santoflex 13	-	Santoflex 13
		Dutrex 729 HP	Dutrex 729 HP	Dutrex 729 HP	Dutrex 729 HP	-
2,5	120					

etapa
A en
el mez-
clador
Meili

HAF (el res-
to) y Du-
trex 729 HP



413315



TABLA A (continuación)

Tiempo, min., después del comienzo de la etapa A	Temperatura °C	Experimento Núm. 1	Experimento Núm. 2	Experimento Núm. 3	Experimento Núm. 4	Experimento Núm. 5
etapa B en el mezclador Meili	2,5-	vaciado	vaciado	vaciado	vaciado	vaciado
	3,5*	azufre	azufre	azufre	azufre	azufre
	5	Santocure	Santocure	Santocure	Santocure	Santocure
mezclado en el rodillo Trooster	60-70	azufre	azufre	azufre	azufre	azufre
		Santocure	Santocure	Santocure	Santocure	Santocure
		Flectol H	Flectol H	-	Flectol H	Santoflex 13
duran- te 4 a 5 minutos		Santoflex 13	Santoflex 13	-	Santoflex 13	ZnO
			ZnO	ZnO	ZnO	ZnO
			ácido esteárico	ácido esteárico	ácido esteárico	ácido esteárico

* En la Tabla B se dan detalles adicionales.

413315

20



TABLA B

Esquema de mezclado de acuerdo con la Tabla 4

	1	2	3	4	5
Tiempo en el que se alcanzó la temperatura de 150°C des- pués del comienzo de la etapa A	3'30''	3'	2'45''	2'40''	3'
Propiedades mecánicas [#] de las composiciones después del mez- clado en el mezclador Troester y antes de la vulcanización:	7,1	7,2	11,5	12,2	5,5
Módulo del 300%, kg/cm ²	10,1	8,4	17,4	17,5	13,8
Resistencia a la trac- ción, kg/cm ²	800	740	670	600	1000
Alargamiento a la rotura, %					
Propiedades del vulcanizado ^{###} :					
OCT ^{###} a 145°C, mínimo	21	18,5	19,5	18	21
Módulo del 300%, kg/cm ²	110	110	120	120	110
Módulo del 500%, kg/cm ²	220	220	230	210	220
Resistencia a la trac- ción, kg/cm ²	240	240	240	220	250
Alargamiento a la rotura, %	570	540	530	500	560
Deformación permanente, %	21	18	18	12	24

[#] Determinadas de acuerdo con el método ASTM D 412/68 para cauchos vulcanizados, estam-

413315



pándose las tiras de ensayo, sin embargo, a partir de placas de ensayo de 0,15 cm de espesor por medio de una matriz de 1,00 cm de anchura; dichas placas se prepararon por prensado de las composiciones a 80°C durante 5 minutos después que las últimas se habian dejado en reposo durante una noche a la temperatura ambiente. Las propiedades mecánicas se determinaron también después que las placas prensadas se hubieron dejado en reposo durante una noche a la temperatura ambiente.

10

~~xxx~~ Determinadas de acuerdo con ASTM D 412/68, matriz C.
~~xxx~~ Tiempo de Curado Optimo (también denominado tiempo de vulcanización), determinado por medio de un reómetro Monsanto.

15

De la Tabla B se deduce claramente que en todos estos ensayos (esto es, en los que la reacción con la azida se había llevado a cabo en presencia de negro de humo HAF) se alcanzó una resistencia en crudo comprendida entre satisfactoria y muy satisfactoria. Se obtuvieron los resultados óptimos, sin embargo, en los casos en que durante dicha reacción no estaban presentes óxidos de zinc y ácido esteárico (y por consiguiente, estearato de zinc).

20

25

Debe observarse además que cuando se repitieron

413315

26 M



los experimentos (únicamente a fines de comparación),
excepto que en la etapa A no se utilizó azida alguna y
se omitió la etapa B, se encontró que las composiciones
vulcanizables resultantes que contenían azufre y acele-
5 rador tenían un límite aparente de elasticidad a la
tracción de como máximo $4,0 \text{ kg/cm}^2$, un módulo del 300%
de como máximo $3,7 \text{ kg/cm}^2$, una resistencia máxima a la
tracción de sólo $2,2 \text{ kg/cm}^2$ y un alargamiento a la ro-
tura de 320% como máximo.

10

EJEMPLO II

Se llevó a cabo un cierto número de experimen-
tos (1-12), en los que se emplearon también cauchos de
isopreno y ácido 3-azidosulfonilbenzoico, con un mezcla-
15 dor Meili, comenzándose la etapa A en todos los casos
a 120°C y teniendo lugar la etapa B a 150°C en el mismo
mezclador. También en este caso, la velocidad del rotor
durante la etapa A y la etapa B fue de 60 r.p.m. En los
experimentos 1-10, el caucho de isopreno fue el mismo que
20 se ha especificado en el Ejemplo I. En el experimento
11, se seleccionó un caucho de litio-isopreno (designa-
do como M36), cuyo LVN (a 25°C en tolueno) era sólo de
2,5, mientras que en el experimento 12 se hizo uso de
un poliisopreno de Ziegler (designado como Natsyn 2200),
25 cuyo LVN era 4,2 y cuyo contenido en componente cis-1,4

413315



era 98% (determinado por medio de resonancia magnética nuclear). Las cantidades de caucho y azida utilizadas se variaron y se indican en la Tabla C. Los otros ingredientes añadidos y las cantidades de los mismos fueron iguales que se ha indicado en el Ejemplo I, excepto que no se empleó aceite de elaboración alguno, y que todos estos ingredientes se añadieron únicamente después de haber terminado la etapa B de la reacción (de nuevo, por vertido de la mezcla procedente del mezclador Meili). La adición de estos ingredientes se realizó en un mezclador Troester, también a 60°C-70°C, pero en este caso se continuó la adición durante 15 minutos.

En los experimentos 8, 9 y 10, se mezcló en la etapa A una cantidad de 250 g del caucho con una mezcla preparada previamente y por separado de toda la azida y 50 g del mismo caucho. En el experimento 1, que no se realizó de acuerdo con la invención sino sólo a fines de comparación, la mezcla de caucho y azida se calentó a una temperatura que no excedía de 120°C, y en consecuencia se omitió la etapa B. En los experimentos 2-12, el aumento de temperatura desde 120°C a 150°C se alcanzó en 30 segundos. Los resultados de los experimentos se resumen en la Tabla C.

25

17-5-73

413315



TABLA C

Experi- mento Núm.	Cantidad de azida, p.c.c.	Caucho		Condiciones		Valor de plastici- dad Hoeks tra a 100°C después de la etapa B	Propiedades mecánicas de la composición vulcanizable Limite Resisten Alarga aparencia a la miento te de tracción, a la ro- tura, % elasti- kg/cm ² idad, kg/cm ²
		Tipo	cantidad, g	Etapas A	Etapas B		
1	0,20	IR-305	200	4, 120°C	omitida	62	10
2	0,20	idem	200	30, 120°C	4, 150°C	50	31
3	0,20	idem	200	2, 120°C	idem	50	>61
4	0,05	idem	300	idem	idem	38	5
5	0,075	idem	300	idem	idem	40	6
6	0,10	idem	300	idem	idem	42	>25
7	0,20	idem	300	idem	idem	42	>62
8	0,05	idem	300	idem	idem	34	9
9	0,075	idem	300	idem	idem	36	7
10	0,10	idem	300	idem	idem	40	>21
11	0,20	M 36	300	idem	idem	20	>19
12	0,20	Natsyn -2200	300	idem	idem	34	38
							790
							910
							>1100
							1010
							1010
							>1100
							>1100
							1060
							990
							>1080
							>1100
							900

1 20 1

413315



Un guión en la Tabla anterior significa que no se observó límite aparente de elasticidad alguno.

La composición obtenida en el experimento núm. 7 se vulcanizó a 145°C durante 16 minutos (Tiempo de Curado Optimo de acuerdo con el reómetro Monsanto). El vulcanizado resultante tenía un módulo del 300% de 153 kg/cm², una resistencia a la tracción de 200 kg/cm², un alargamiento a la rotura de 480% y una resistencia al desgarramiento (ASTM D 624, matriz C) de 53 kg/cm.

EJEMPLO III

A una solución al 10% en peso en hexano del caucho de isopreno IR-305 descrito en el Ejemplo I se añadió, con agitación y a la temperatura ambiente, una solución de 0,2% en peso de ácido 3-azidosulfonilbenzoico, basado en el caucho, en una cantidad de acetona que era el 5% en volumen de la cantidad de hexano utilizada.

Después de la eliminación de los disolventes por arrastre con vapor de agua, la mezcla homogénea resultante de caucho y azida se dividió en tres porciones. Una de las porciones se calentó en una estufa a 150°C durante 5 minutos (experimento núm. 1); otra porción se calentó análogamente a 150°C durante 5 minutos, pero en este caso en un molde cerrado, y la tercera porción

413315



se calentó gradualmente desde 120°C a 150°C durante 5 minutos en un mezclador Brabender (velocidad: 56 r.p.m.).

Se determinó el LVN (a 25°C en tolueno) de los cauchos modificados resultantes, después de lo cual se
5 mezclaron estos cauchos en un mezclador de rodillos Schwabenthan a 60°C-70°C durante 15 minutos con los ingredientes especificados en la formulación total que se indica en el Ejemplo I, con la excepción, sin embargo, del Dutrex 729HP. Las cantidades utilizadas correspon-
10 dieron a las proporciones en peso dadas análogamente en la citada formulación. Durante esta operación de preparación de las composiciones, los tres cauchos modificados exhibieron una aptitud satisfactoria para ser elaborados. Se determinaron las propiedades mecánicas
15 de las mezclas resultantes. Los valores encontrados se resumen en la Tabla D.

413315



TABLA D

Experi- mento Núm.	LVN del caucho modificado	Propiedades mecánicas de la composición vulcanizable			
		Módulo del 300%, kg/cm ²	Módulo del 500%, kg/cm ²	Resistencia a la tracción, kg/cm ²	Alargamiento a la rotura, %
1	5,2	7	10	21	1000
2	5,0	11	18	61	1070
3	2,9	9	15	38	980

EJEMPLO IV

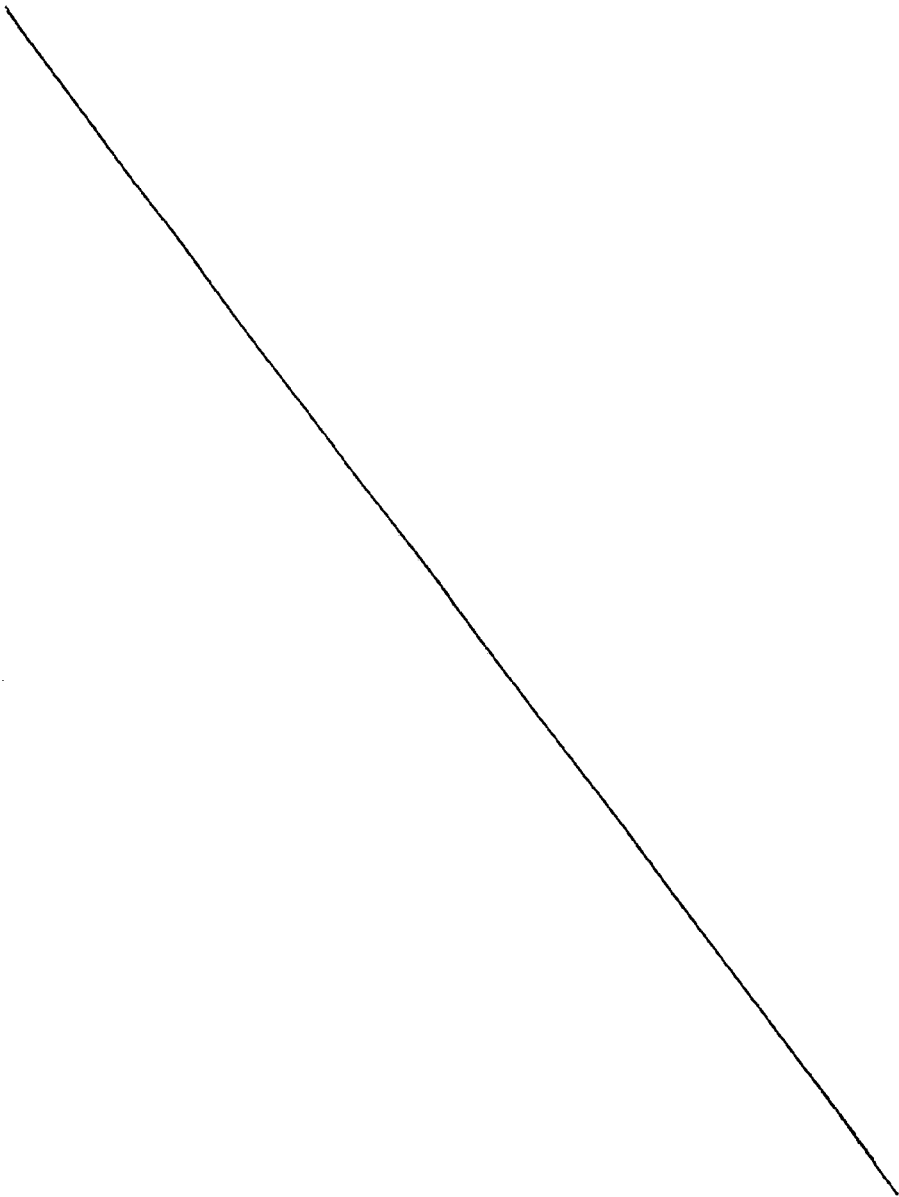
Se llevó a cabo cierto número de experimentos, utilizando el caucho de litio-isopreno IR-305 (experimentos 1-6) descrito en el Ejemplo I y el caucho de isopreno de Ziegler, Natsyn-2200 (experimentos 7 y 8) descritos en el Ejemplo II. De nuevo, en todos los casos se utilizó como modificador ácido 3-azidosulfonilbenzoico, del cual, en cada experimento, se mezcló 0,1% en peso (basado en el polímero) en un mezclador Meili (velocidad: 60 r.p.m.) con 300 g de caucho a 120°C durante 2 minutos (etapa A). También en estos casos, la temperatura de partida fue de 120°C. La mezcla resultante se calentó subsiguientemente a 150°C en el mismo mezclador, con funcionamiento continuado del rotor, siendo variable la duración de este calentamiento (etapa B). Después que se hubo terminado la etapa B de la reacción por vaciado del producto de reacción, se mezclaron 200 g del mismo en cada experimento en un mezclador de rodillos Troester a 60°C-70°C durante 15 minutos de acuerdo con la formulación total de ingredientes que se ha dado en el Ejemplo I, nuevamente con la excepción de que no se utilizó nada de Dutrex 729 HP. Durante la operación de preparación de las composiciones, todos los cauchos modificados exhibieron una aptitud satisfactoria para ser elaborados. Las composiciones re

413315

26



sultantes se vulcanizaron a 145°C durante 14 minutos. Las propiedades mecánicas de las composiciones en el estado sin vulcanizar, y las de los productos vulcanizados, se resumen en la Tabla E.



17-5-73

17-5-73

TABLA E

Experi- mento Núm.	Tipo de Caucho	Duración de la etapa B (150°C), minutos	Valor de plastici- dad Hoeks tra des- pués de la etapa B	Propiedades mecánicas de la composición vulcanizable		Propiedades mecánicas del vul- canizado				
				Límite Resisten Alarga- aparen cia a la miento te de tracción, a la ro- elasti kg/cm ² tura, ciudad, % kg/cm ²	ninguno	Módulo Resisten Alarga Resisten del cia a la miento cia al 300%, tracción, a la desgarr kg/cm ² rotura, miento#, % kg/cm ²	ninguno	no se determinaron		
1	IR-305	1	62	ninguno	24	1100	150	274	520	56
2	idem	2	52	ninguno	23	1100	140	268	510	54
3	idem	3	52	ninguno	23	1100	140	276	530	61
4	idem	4	35	ninguno	32	1100	140	259	490	54
5	idem	5	32	ninguno	22	1100	150	267	490	54
6	idem	10	20	3,5	8	400				
7	Natsyn 2200	3	32	3,8	23	1100	175	297	480	54
8	idem	4	21	3,8	20	1060	175	291	475	56

ASTM-D 624, matriz C.

413315

26



413315



EJEMPLO V

En cada uno de cierto número de experimentos se modificaron 70 g del caucho de isopreno a que se ha hecho referencia en el Ejemplo I, en un mezclador Brabender (velocidad: 56 r.p.m.) con una sulfonil-azida, cuyas fórmula y cantidad se dan en la Tabla F. La temperatura de partida era 120°C, después de lo cual se elevó la temperatura a aproximadamente 150°C en 2 a 3 minutos, vaciándose el producto del mezclador Brabender 5 minutos después del comienzo. Los cauchos modificados así obtenidos se mezclaron subsiguientemente en un mezclador de rodillos Schwabenthan a 60°C-70°C durante 15 minutos, utilizando la formulación total dada en el Ejemplo I, excepto que en estos casos no se utilizó tampoco aceite alguno de elaboración. Se determinaron las propiedades mecánicas de las composiciones vulcanizables resultantes. Los resultados se resumen en la Tabla F.

413315

26



TABLA F

Experi- mento Núm.	Azida utilizada	Cantidad de azida, % en peso (basado en el po- límero)	Producto modificado		Propiedades mecánicas de la composición vulcanizable			
			Valor Hoekstra	LVN (tolueno 25°C)	Límite de elasticidad, kg/cm ²	Módulo del 300%, kg/cm ²	Resisten- cia a la tracción, kg/cm ²	Alarga- miento a la rotura, %
1 } 2 } 3 }	 intervalo de fusión 128-130°C	0,2	62	4,7	-	6,3	12,2	1040
		0,5	62	4,9	-	7,7	>36	>1110
		1,0	70	4,2	-	9,8	53,7	1060
4 } 5 }	 intervalo de fusión 130-135°C H2O-COOH	0,1	58	3,0	-	7,3	17,4	970
		0,2	60	3,8	-	11,2	57	1080
6	 intervalo de fusión 123-129°C	0,2	40	3,6	-	6	15	990

1
2
1

413315

TABLA F (continuación)

Experi- mento Núm.	Azida utilizada	Cantidad de azida, % en peso (basado en el po- límero)	Producto modificado		Propiedades mecánicas de la composición vulcanizable			
			Valor Hoekstra	IVN (tolueno 25°C)	Límite aparen- te de elasti- cidad, kg/cm ²	Módulo del 300%, kg/cm ²	Resisten- cia a la tracción, kg/cm ²	Alarga- miento a la rotura, %
7	<chem>OC(=O)c1ccc(cc1)S(=O)(=O)N</chem> punto de fusión 138°C	0,2	67	5,1	-	9,7	28,2	820
8	<chem>OC(=O)c1ccc(cc1)S(=O)(=O)N</chem> punto de fusión 137°C	0,2	54	4,2	-	6,0	16,0	1050
9	ninguna	0,2	71	7,0	4,0	3,7	2,2	320

El experimento núm. 9 no se llevó a cabo de acuerdo con la invención, y sirvió sólo a fines de comparación. Un guión significa que no se apreció límite aparente de elasticidad.





EJEMPLO VI

200 g del caucho de litio-isopreno (IR-305) descrito en el Ejemplo I se mezclaron en un mezclador Meili (velocidad: 60 r.p.m.) con 0,2% en peso de ácido 3-azidosulfonilbenzoico. La etapa A se inició a 120°C, después de lo cual se inició la etapa B en el mismo mezclador elevando la temperatura de la mezcla caucho-azida a 150°C en 30 segundos y manteniendo esta temperatura hasta que hubieron transcurrido 5 minutos desde el comienzo. En dicho momento se vació el producto de la reacción del mezclador y se dividió en tres porciones. La primera porción se formuló de acuerdo con la formulación completa dada en el Ejemplo I, excepto que se omitió el aceite de elaboración (experimento núm. 1). La segunda porción se elaboró análogamente para dar una composición vulcanizable, excepto que se omitió también el negro de humo HAF (experimento núm. 2). La tercera porción se mezcló de la misma manera que la primera, excepto que en este caso se utilizó negro de humo, mientras que no se utilizó óxido de zinc (experimento núm. 3). Las propiedades mecánicas de las composiciones vulcanizables resultantes se resumen en la Tabla G.

413315



TABLA G

Experi- mento Núm.	Límite aparente de elasticidad, kg/cm ²	Módulo del 300%, kg/cm ²	Resistencia a la tracción, kg/cm ²	Alargamiento a la rotura, %
1	No se apreció límite alguno	15,2	37,2	690
2	No se apreció límite alguno	3,6	12	1100
3	4,6	3,6	3,6	1040

413315



La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda, el 5 de Abril de 1972, bajo el Nº 7204502, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

10

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15
20
25

1ª.- Un procedimiento para la preparación de un polímero modificado a partir de un homopolímero o copolímero de un dieno conjugado, procedimiento que comprende mezclar el polímero de dieno original en estado sólido a una temperatura comprendida entre 40°C y 140°C con 0,01 a 5% en peso de una monosulfonil-azida aromática que contiene uno o más grupos carboxilo

17-5-73

413315

26



5 unidos al núcleo aromático y que tiene un punto de fusión inferior a 140°C (etapa A), y calentar la mezcla resultante en estado sólido a una temperatura comprendida entre 140°C y 250°C durante al menos 30 segundos y como máximo 10 minutos (etapa B).

10 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que la etapa A se lleva a cabo por mezclado del polímero de dieno con la azida a una temperatura que, es como mínimo, tan alta que la azida comienza a fundir.

15 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2ª, en el que la etapa A se lleva a cabo a una temperatura a la cual ha fundido totalmente la azida y que es como mínimo 10°C más alta que la temperatura a la que la azida comienza a fundir.

20 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el cual la etapa A ha tenido como mínimo una duración de 1 minuto, y como máximo de 5 minutos.

25 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual las etapas A y B se llevan a cabo en un equipo de mezclado cerrado provisto de rotores.

25 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa

413315



pa B se lleva a cabo a una temperatura inferior a 200°C.

5 7ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de azida utilizada, basada en el polímero original, es de 0,1 a 1,0% en peso.

10 8ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la azida utilizada es ácido 3-azidosulfonilbenzoico.

15 9ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, una vez completada la etapa B, se mezclan con el polímero modificado obtenido, con la excepción de azufre y, por regla general, también de acelerador, ingredientes de vulcanización en un mezclador interno o extrusor separado o en el mismo aparato en el que se ha llevado a cabo la etapa B, después de lo cual se mezclan el azufre y el acelerador en condiciones de temperatura más baja, por ejemplo en un mezclador de rodillos.

20 10ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa A se lleva a cabo en presencia

25

3-7-75

413315

-5 JUL. 1975



de una carga de refuerzo.

11a.- Un procedimiento para la preparación de un polímero modificado.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, -5 JUL. 1975
P.A.

Alberto de Eizaburu
Por Poder.

3-7-75
VGD.