



P.- 55.334  
Case Nº 7039

MEMORIA DESCRIPTIVA

418970

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de POLYSAR LIMITED

Int. Cl.º: C08C, C07C

entidad canadiense

establecida en Sarnia, Ontario, Canadá

por: "METODO DE RETARDAR EL QUEMADO EN UNA COMPOSICION VULCANIZABLE". (Clase Internacional C08d).



P.- 55.334

Case nº 7039

5 Esta invención se refiere a la estabilización de caucho de butilo halogenado. Más específicamente, se refiere a la estabilización de compuestos de caucho de butilo halogenado, en particular caucho de butilo bromado, contra la reticulación prematura durante la elaboración y el almacenamiento.

10 Los cauchos de butilo halogenados son de curado rápido y, como resultado de ello, sus composiciones tienden a ser susceptibles de una vulcanización prematura, cuando están presentes una parte o la totalidad de los ingredientes de curado y antes que  
15 Cuando se produce tal vulcanización, las composiciones se vuelven tenaces y no trabajables. Corrientemente se hace referencia a tal vulcanización prematura como "quemado". El problema se puede reducir mediante el uso de ciertos retardadores del quemado. No obstante, hasta el momento presente, los retardadores del quemado conocidos no son enteramente satisfactorios en lo que respecta a proporcionar un tiempo adecuado para la elaboración en la fabricación de los productos finales.

20 Se ha encontrado ahora que una cantidad comparativamente pequeña de ciertos compuestos de boro retarda el quemado cuando está presente en composiciones que contienen cauchos de butilo halogenados. Tales compuestos de boro son particularmente efectivos cuando se utilizan con composiciones de caucho de butilo bromado.

25 Debe entenderse que el término "caucho de butilo", tal como se emplea en la presente memoria descriptiva y en las reivin-



dicaciones adjuntas, hace referencia esencialmente a un copolí-  
mero vulcanizable semejante al caucho que contiene desde aproxi-  
madamente 85 a 99,5% de isocolefina combinada que tiene de 4 a 8  
átomos de carbono y de 0,5 a 15% de diolefina conjugada combina-  
da que tiene de 4 a 8 átomos de carbono. Tales copolímeros y su  
preparación son bien conocidos en la industria. La isocolefina,  
tal como el isobutileno, se mezcla con una diolefina conjugada  
que tiene de 4 a 8 átomos de carbono, tal como butadieno o iso-  
preno. Un diluyente inerte seleccionado de entre alquenos alifá-  
ticos  $C_4$  a  $C_6$  e hidrocarburos clorados tales como cloruro de me-  
tilo, cloruro de etilo, cloruro de metileno y dicloruro de eti-  
leno se mezcla con aquéllas. Los monómeros pueden constituir del  
10 al 50% en peso de la mezcla total monómero/diluyente. La mez-  
cla se enfría y se polimeriza en un reactor a una temperatura  
comprendida dentro del intervalo que va desde aproximadamente  
0°C a aproximadamente -165°C utilizando un catalizador catióni-  
co tal como cloruro de aluminio, bromuro de aluminio, dicloruro  
de aluminio y etilo, tetracloruro de titanio y trifluoruro de  
boro. La reacción de polimerización transcurre con rapidez para  
producir un copolímero en la forma de una suspensión espesa en  
el diluyente. La suspensión espesa se retira del reactor y el co-  
polímero se separa de aquélla y se recupera por métodos bien co-  
nocidos.

Los copolímeros preferidos que se utilizan para pro-  
ducir los cauchos halogenados de esta invención son copolímeros



de isobutileno e isopreno, los cuales se producen normalmente utilizando cloruro de metilo como diluyente y catalizador de tricoloruro de aluminio. Preferiblemente, los copolímeros tienen un contenido de isobutileno comprendido entre 96 y 99,5% en peso. El polímero halogenado contiene cloro o bromo en una cantidad comprendida entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 15 % en peso. Contiene no más de un átomo de cloro o no más de tres átomos de bromo por cada doble enlace presente en el copolímero original, y preferiblemente contiene de 0,5 a 2% en peso de cloro o de 0,5 a 5% en peso de bromo. Muy preferiblemente, el polímero halogenado es un caucho de butilo bromado que contiene de 1,5 a 2,5% en peso de bromo.

El caucho de butilo se puede halogenar por medios conocidos en la técnica. El caucho sólido se puede hacer reaccionar en un mezclador de caucho caliente con un compuesto que libere halógeno tal como nitrógeno-halo-succinimida y nitrógeno-halo-hidantoina. Alternativamente, el caucho de butilo se puede disolver en un disolvente hidrocarburado inerte tal como pentano, hexano o ciclohexano, y puede halogenarse por adición a la solución de cloro o bromo elemental. En un procedimiento comercial típico, el caucho de butilo se disuelve en un disolvente para formar una solución que contiene desde aproximadamente 5 a aproximadamente 30% en peso de caucho. Se añade cloro o bromo elemental a la solución, a una temperatura de 0° a aproximadamente 100°C, en cantidad suficiente para que el caucho clorado o bromado



do recuperado contenga hasta un átomo de cloro o hasta 3 átomos de bromo por cada doble enlace carbono-carbono existente originalmente en el caucho de butilo.

5 El caucho de butilo halogenado resultante se puede recuperar de su solución en el procedimiento de producción por precipitación con hidrocarburos-oxigenados, por ejemplo, alcoholes o cetonas u otras sustancias no disolventes del caucho de butilo halogenado. Un método alternativo de recuperación del  
10 caucho de butilo halogenado consiste en inyectar la solución en agua caliente para vaporizar el diluyente y formar una suspensión espesa de partículas de caucho en agua. Se añaden agentes anti-aglomerantes convencionales a la suspensión acuosa espesa, junto con anti-oxidantes y estabilizadores, si se desea, para proteger el caucho durante la recuperación y el almacenamiento,  
15 y el caucho se separa de la suspensión acuosa espesa por medios adecuados, tales como filtración, y se seca a una temperatura comprendida entre 0 y 200 °C, preferiblemente entre 50 y 175°C. La preparación de caucho de butilo halogenado es en la actualidad bien conocida en la técnica y esta invención no debe considerarse limitada por la manera en que se efectúa la halogenación  
20 del caucho de butilo.

Los cauchos de butilo halogenados pueden utilizarse en diversas aplicaciones en las que se utilizan generalmente cauchos, y son particularmente útiles en aplicaciones que implican adhesión a, o covalcanización con, cauchos más altamente in  
25

27



saturados, tales como en revestimientos interiores de neumáticos, y como estratificados en mezclas con otros cauchos tales como SBR, caucho natural, polibutadieno y cauchos EPDM en aplicaciones tales como costados de neumáticos.

5

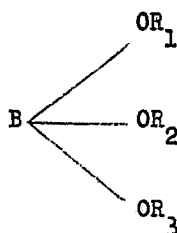
Las composiciones que contienen el caucho de butilo halogenado contienen por lo general ingredientes convencionales de mezcla tales como negros de humo, aceites, ceras, antioxidantes, otros coadyuvantes de elaboración y cargas, etc., algunos de los cuales pueden tener un pequeño efecto sobre la retardación del quemado. Así pues, la cantidad de compuesto de boro requerida para dar el grado deseado de retardación del quemado dependerá en cierto grado del tipo y cantidad de tales otros materiales presentes.

10

15

Los compuestos de boro que se utilizan en la práctica de la presente invención son compuestos que tienen al menos un átomo de oxígeno unido químicamente al boro. Pueden ser compuestos inorgánicos tales como óxido bórico o ácido bórico (orto o meta) y compuestos orgánicos que tienen la fórmula general

20



25



21

5 en la cual  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son radicales hidrocarbilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono con inclusión de radicales alcoholo, cicloalcoholo, arilo, aralcoholo, alcoholarilo y alquenilo. Los compuestos preferidos son ácido bórico y compuestos orgánicos y, en el último caso, preferiblemente compuestos en los que los radicales hidrocarbilo contienen de 1 a 6 átomos de carbono.

10 En la realización preferida, el compuesto de boro se añade al caucho de butilo halogenado por mezclado en un mezclador Banbury o en un mezclador de caucho. Tal mezclado se puede realizar simultáneamente con los otros ingredientes de mezcla en la preparación de la composición de caucho. Alternativamente, aquí se puede incorporar al caucho bien sea antes o después de la adición de los ingredientes de mezcla normales. Sin embargo, es deseable para resultados óptimos añadir el compuesto de boro después de mezclar los ingredientes de curado de la fórmula, es decir el azufre, el acelerador, etc., Es preferible añadir el compuesto de boro a una temperatura relativamente baja, tal como aproximadamente 38°C o inferior.

20 El compuesto de boro utilizado en la práctica de la invención para conseguir la estabilización deseada está presente en una cantidad comparativamente pequeña, y la cantidad real depende del compuesto de boro utilizado así como del tipo y cantidad de otros estabilizadores que estén presentes. Por ejemplo, si está presente en la composición óxido de magnesio, el cual se utiliza con frecuencia para retardar el quemado, se requerirá una



menor cantidad del compuesto de boro. Sin embargo, la cantidad está comprendida por lo general entre 0,2 y 10% en peso basada en el caucho total contenido en la composición, y preferiblemente está comprendida entre aproximadamente 0,5 y 5,0% en peso.

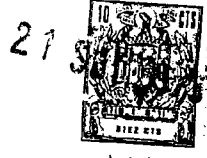
Los detalles y ventajas de la presente invención se comprenderán mejor con ayuda de una consideración de los ejemplos que siguen:

Ejemplo 1

Este ejemplo muestra el efecto del ácido orto-bóxico en la estabilización de un compuesto que contiene un caucho de butilo bromado que tiene 2,2% en peso de bromo y una viscosidad Mooney (ML-1 + 12 a 125°C) de 42. Se preparó una composición en un mezclador Banbury Tipo B a 101,7°C utilizando la fórmula siguiente, en la que las cantidades están expresadas en gramos:

Caucho de butilo bromado	550
Hoja ahumada Núm. 1	185
Acido esteárico	7,3
Sterling V <sup>(1)</sup>	440
Zerice 45 <sup>(2)</sup>	110
Amberol ST-149 <sup>(3)</sup>	29

(1). Nombre comercial de un negro de humo de horno.  
(2). Nombre comercial de un aceite de elaboración.  
(3). Resina que confiere pegajosidad, vendida por Rohn & Haas, Filadelfia, Pa.



1200 gramos de la composición se mezclaron en un mezclador de caucho a 29,4°C con 33,1 gramos de óxido de zinc, 3,3 gramos de disulfuro de 2-mercaptobenzo-tiazilo y 6,6 gramos de Vultac 5.

5                    200 gramos de la última composición se mezclaron en un mezclador de caucho a 29,4°C con 1,1 gramos de ácido orto-bórico. Se utilizó una segunda muestra como testigo, a la cual no se añadió cantidad alguna de ácido bórico. Se determinó el quemado Mooney con un rotor de tamaño grande a 125°C midiendo  
10 el tiempo requerido para un aumento de cinco puntos ( $t_5/125^\circ\text{C}$ ) por encima del valor mínimo de Mooney. La composición testigo tenía un tiempo de quemado Mooney de 6 minutos y 37 segundos, mientras que el tiempo para la composición que contenía ácido bórico fué de 17 minutos y 26 segundos. Las propiedades físicas  
15 de las composiciones eran totalmente satisfactorias.

Ejemplo 2

Una porción adicional de 200 gramos de la composición preparada de acuerdo con el Ejemplo 1 se mezcló en un mezclador de caucho a 29,4°C con 2,2 gramos de ácido orto-bórico. El tiempo de quemado Mooney determinado de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1 fué de 25 minutos y 39 segundos.

Ejemplo 3

Otra porción de 200 gramos de la composición preparada de acuerdo con el Ejemplo 1 se mezcló en un mezclador de caucho a 29,4°C con 1,1 gramos de ácido orto-bórico y 1,1 gramos de



disulfuro de 2-mercaptobenzotiazilo. El tiempo de quemado determinado de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1 fué de 25 minutos y 45 segundos.

Ejemplo 4

5 Un caucho de butilo bromado que tenía 2,2% en peso de bromo se mezcló en un mezclador Banbury de Tipo B a 101,7°C utilizando la fórmula siguiente, en la cual las cantidades son partes en peso:

	Caucho de butilo bromado	100
10	N-660 (negro de humo) <sup>(1)</sup>	62,5
	Acido esteárico	1,0
	Disulfuro de 2-mercaptobenzotiazilo	1,25
	Zerice 45	14,0
	Amberol ST-149	4,0
15	Oxido de zinc	5,0
	Azufre	0,5

(1). Nombre comercial correspondiente a un negro de humo de horno para uso general.

20 A porciones de 100 gramos de la composición se añadieron 1,0 gramos de borato de tri-n-butilo o de óxido bórico por mezclado en un mezclador de caucho a 29,4°C. Se determinó el tiempo de quemado Mooney a 135°C ( $t_5/135^\circ\text{C}$ ) en cada muestra y en una muestra testigo sin aditivos. El tiempo de quemado de la muestra testigo fué de 10 minutos y 12 segundos, el de la composición

25 que contenía borato de tri-n-butilo fué de 12 minutos y 7 segun-



des, y el de la composición que contenía óxido bórico fué de 12 minutos y 44 segundos.

Ejemplo 5

5 Este ejemplo ilustra el efecto de los compuestos de boro en el mejoramiento de las características de quemado de composiciones que contienen caucho de butilo bromado en mezclas con otros cauchos.

10 Se preparó una mezcla madre mezclando en un Banbury de Tipo B a 101,7°C los ingredientes siguientes en los cuales las cantidades están expresadas en gramos:

	Royalene 502 <sup>(1)</sup>	160
	Caucho de butilo bromado	180
	Krylene 1502 <sup>(2)</sup>	100
15	Hoja ahumada N°m. 1	360
	Acido esteárico	8,0
	Philblack A <sup>(3)</sup>	400,0
	Circosol <sup>(4)</sup> 4240	76,0
	Parafina	12,0

- 20 (1). Nombre comercial de un caucho etileno/propileno.  
 (2). Nombre comercial de un caucho SBR.  
 (3). Nombre comercial de un negro de humo de horno.  
 (4). Nombre comercial de un aceite de elaboración.

25 Se incorporaron a 1200 gramos de la composición los siguientes ingredientes de curado por mezclado en un mezclador

21



de caucho a 29,4°C: 22,0 gramos de óxido de zinc, 3,7 gramos de azufre, 5,5 gramos de disulfuro de 2-mercaptobenzotiazilo y 9,0 gramos de Vultac 5, que es un disulfuro de alcohol-fenol vendido por Pennwalt Chemical Corp. Se mezclaron porciones de 150

5 gramos de la última composición con diversas cantidades de borato de tri-n-butilo, óxido bórico, ácido meta-bórico, y ácido orto-bórico en un mezclador de caucho a 29,4°C. A fines de comparación, se prepararon también muestras utilizando un óxido de

10 magnesio finamente dividido, que se utiliza convencionalmente como retardador del quemado. Se determinaron los tiempos de quemado Mooney como en el Ejemplo 4. Los resultados se muestran en la tabla siguiente:

	<u>Aditivo</u>	<u>% en Peso de Aditivo por 100 partes de caucho total</u>	<u>Tiempo de Quemado Mooney (t<sub>5</sub>/135°C)</u>
15	Ninguno	-	5'38"
	Borato de tri-n-butilo	0,5	9' 0"
	" "	2,0	22'38"
	" "	5,0	23'22"
	Oxido bórico	0,5	5'51"
20	"	2,0	14'30"
	"	5,0	13'45"
	Acido orto-bórico	2,0	22'24"
	Acido meta-bórico	2,0	12'56"
	Oxido de magnesio	0,5	6'49"
25	"	2,0	8'54"
	"	5,0	8'14"



Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra el efecto de diversos compuestos de boro en el mejoramiento de las características de quemado de composiciones que contienen caucho de butilo clorado en una mezcla con otros cauchos.

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 5 excepto que se utilizó caucho de butilo clorado en lugar de caucho de butilo bromado y que se utilizó una diversidad de compuestos de boro. El caucho de butilo clorado tenía un valor Mooney (ML-1 + 12 a 125°C) de 50 y un contenido de cloro de 1,1% en peso. Se utilizó también óxido de magnesio a fines de comparación. Los tiempos de Quemado Mooney se muestran en la tabla siguiente:

Aditivo	% en Peso de Aditivo por 100 partes de caucho total	Tiempo de Quemado Mooney (t <sub>5</sub> /135°C)
15 Ninguno	-	8'42"
Borato de trimetilo	1,02	18'56"
Borato de tri-n-butilo	1,02	19'30"
Borato de trifenilo	1,02	19'38"
Borato de triciclohexilo	1,02	17'25"
20 Trióxido de boro	1,02	12'46"
Oxido de magnesio	1,02	11'00"

Los datos arriba indicados muestran que la resistencia al quemado del caucho de butilo halogenado se mejora notablemente por la práctica de la presente invención, y que el uso de los compuestos de boro de acuerdo con la presente invención



es más efectivo en la retardación del quemado que el óxido de magnesio que se utiliza convencionalmente para este fin. Se evaluaron las propiedades de tracción sobre los vulcanizados, encontrándose que eran totalmente satisfactorias.

5 Pueden emplearse diversas modificaciones y variaciones de las realizaciones específicas descritas de la invención sin desviarse del espíritu de la invención o del alcance de las reivindicaciones.

10 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Canadá, el 28 de Septiembre de 1.972, bajo el Número 152.817, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

- REIVINDICACIONES -

20

25 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:



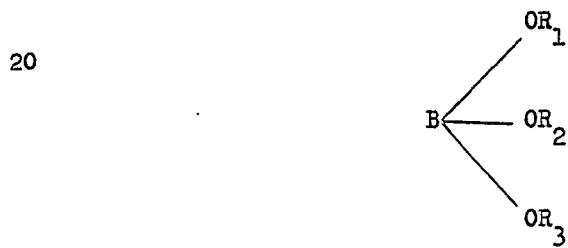
1<sup>a</sup>.- Método de retardar el quemado en una composición vulcanizable que contiene un caucho de butilo halogenado seleccionado del grupo constituido por caucho de butilo bromado y caucho de butilo clorado, caracterizado por el hecho de que dicha composición vulcanizable se mezcla con una cantidad comparativamente pequeña de un compuesto de boro que tiene al menos un átomo de oxígeno unido químicamente al boro.

2<sup>a</sup>.- El método de la reivindicación 1<sup>a</sup> en el que la cantidad de compuesto de boro está comprendida entre aproximadamente 0,5 y 5,0% en peso basada en el caucho total contenido en la composición.

3<sup>a</sup>.- El método de la reivindicación 2<sup>a</sup> en el que el compuesto de boro es óxido bórico.

4<sup>a</sup>.- El método de la reivindicación 2<sup>a</sup> en el que el compuesto de boro es ácido bórico.

5<sup>a</sup>.- El método de acuerdo con la reivindicación 2<sup>a</sup> en el que el compuesto de boro tiene la fórmula general.



25



en la cual  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son radicales hidrocarbilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono.

5 6ª.- El método de la reivindicación 2ª en el que dicha composición contiene también un caucho seleccionado del grupo constituido por caucho de butilo, SBR, caucho natural, polibutadieno y EPDM.

7ª.- El método de la reivindicación 1ª, en donde dicho compuesto de boro se mezcla con dicha composición vulcanizable en un mezclador Banbury o en un molino.

10 8ª.- El método de la reivindicación 11ª, en donde dicho compuesto de boro se mezcla con dicha composición vulcanizable al mismo tiempo que se mezclan con ella los otros ingredientes de la formulación.

15 9ª.- El método de la reivindicación 11ª, en donde dicho compuesto de boro se mezcla con dicha composición vulcanizable después de la adición de los otros ingredientes de la formulación.

10ª.- El método de la reivindicación 9ª, en donde dicha mezcla se efectúa a una temperatura de 38°C o inferior.

20 11ª.- Método de retardar el quemado en una composición vulcanizable.

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



Esta Memoria consta de diez y siete hojas escritas  
a máquina por una sola cara.

Madrid, 8 JUN. 1974

P.A.

*[Handwritten signature]*

*14,*