



ESPAÑA



10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	446420		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			26-3-76		

P.- 62.567

Case No.:
7093 A

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08L	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA COMPOSICION DE CAUCHO SINTETICO"		
71 SOLICITANTE (S)		
POLYSAR LIMITED		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Sarnia, Ontario, Canada N7T 7M2		
72 INVENTOR (ES)		
Yung-Kang Wei y Zbigniew Jack Lobos		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		

TGG.



Esta invención se refiere a cauchos sintéticos de alta resistencia en crudo.

Una alta resistencia en crudo de una composición de caucho es de importancia en cierto número de aplicaciones, tales como la fabricación de neumáticos donde la composición de caucho tiene que resistir a la deformación y el alargamiento antes del curado. La resistencia en crudo es una expresión que se aplica para indicar la resistencia mecánica, la cohesión y la estabilidad dimensional de los compuestos de caucho antes de ser curados o vulcanizados.

Recientemente se han propuesto ciertas nuevas composiciones de caucho sintéticas con una mayor resistencia en crudo, que sin embargo se procesan a temperaturas elevadas como los cauchos sintéticos normales. Estos nuevos cauchos sintéticos comprenden el producto de reacción de un polímero elastómero que contiene una pequeña cantidad de grupos amino terciarios incorporados en el mismo, y un compuesto dihalogenado, tal como dibromobuteno-2. Estos cauchos tienen reticulaciones lábiles formadas por reacción entre los grupos amino terciarios de las cadenas de polímero y el compuesto dihalogenado, dando un caucho de alta resistencia en crudo a temperaturas ambiente y ligeramente elevada. Sin embargo, al calentarlo o someterlo a cizalladura, el caucho se comporta como un polímero elastómero normal, formándose de nuevo las reticulaciones lábiles cuando el caucho se enfría.

Son ejemplos de tales polímeros elastómeros que contienen grupos amino terciarios los polímeros de estireno, butadieno y un monómero que contiene grupos amino terciarios, tales como el acrilato de dimetilaminoetilo, acri-



lato de dietilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminoetilo
y metacrilato de dietilaminoetilo, y polímeros de acril-
nitrilo, butadieno y tales monómeros que contienen grupos
amino terciarios, conteniendo el polímero de aproximadamen-
5 te 0,5 milimoles a aproximadamente 10 milimoles de grupos
amino terciarios unidos, por 100 gramos de polímero.

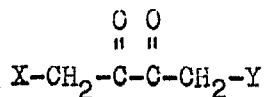
Aunque estos cauchos de alta resistencia en crudo
han demostrado ser útiles y efectivos en la práctica, los
compuestos dihalogenados usados para reaccionar con los po-
10 límeros que contienen grupos amino terciarios han presen-
tado problemas. Se ha encontrado que los compuestos de di-
halógeno que anteriormente se han indicado como los más
preferidos para formar las reticulaciones lábiles antedi-
chas son materiales difíciles de manejar eficazmente, a
15 escala comercial, en esta aplicación. Uno de los problemas
es un bajo punto de fusión y una alta presión de vapor del
dibromobuteno-2, que funde en la región de 47-51°C, que es
próxima a las temperaturas que existen en la coagulación
del polímero elastómero, e inferior a las temperaturas usa-
20 das para mezclar el polímero elastómero con otros ingre-
dientes de composición del caucho, por ej. en el banbury,
dos de las alternativas preferidas en el procedimiento en
el que lo más conveniente es añadir el agente de reticula-
ción de dihalógeno. Además, el vapor del dibromobuteno-2
25 y del dibromoxileno, otro compuesto anteriormente preferi-
do, es el más nocivo, habida cuenta de su naturaleza lacri-
mógena, lo que hace difícil trabajar con él a escala comer-
cial. La rápida vaporización del compuesto de dihalógeno
del caucho durante su tratamiento causa pérdidas importan-
30 tes e incontrolables del compuesto, lo que da como resulta-



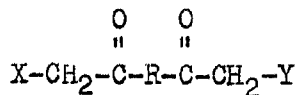
do un grado de irreproducibilidad en la resistencia del compuesto de caucho en crudo al que se añade. Además, los compuestos de dihalógeno anteriores no se incorporan eficientemente en el polímero en la etapa de coagulación del látex.

La presente invención proporciona cauchos sintéticos de alta resistencia en crudo, preparados haciendo reaccionar polímeros sintéticos elastómeros que contienen grupos amino terciarios con reticulantes de dihalógeno mejorados.

Así pues, según la presente invención, se proporciona una composición de caucho sintético de mayor resistencia en crudo, que comprende un polímero elastómero de diolefina conjugada de C₄-C₆ (por ej. butadieno) o un polímero elastómero de la misma con un hidrocarburo aromático de C₈-C₁₀ sustituido por vinilo o vinilideno (por ej. estireno), o con un compuesto vinílico de C₃-C₅ que tiene un grupo nitrilo (por ej. acrilonitrilo), que tiene de aproximadamente 0,5 milimoles a aproximadamente 10 milimoles, por cien gramos de polímero, de grupos amino terciarios unidos en la molécula de polímero, habiéndose hecho reaccionar el polímero con un compuesto de dihalógeno que tiene una fórmula general seleccionada del grupo que consta de



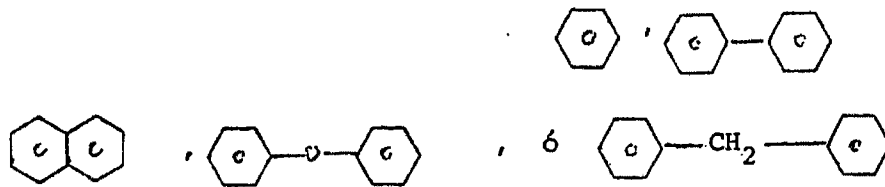
y





donde X e Y representan individualmente un átomo de cloro, bromo o yodo, y donde R representa (a) un grupo alcohileno seleccionado de CH_2 , $\text{CH}_2\text{-CH}_2$, $\text{CH}(\text{CH}_3)$ y $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, ó (b) un grupo aromático seleccionado de

5



10

cada uno de los cuales puede contener además uno o más sustituyentes de alcohilo de C_1 a C_4 sobre cualquiera de los núcleos aromáticos, y siendo la situación de cada grupo $\text{X-CH}_2\text{-C}$ ó $\text{Y-CH}_2\text{-C}$ en cualquiera posiciones orto-,

15

meta- ó para- del núcleo aromático y en núcleos aromáticos separados, excepto si R representa



20

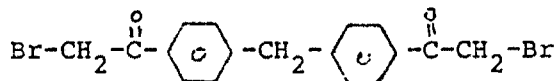
Los compuestos de dihalógeno usados en la presente invención tienen dos grupos halógeno situados en la estructura molecular del compuesto en relación conjugada con respecto a un grupo carbonilo. Los compuestos de dihalógeno preferidos son aquéllos en que X e Y son iguales y están seleccionados de entre cloro y bromo.

25

Ejemplos específicos de compuestos de dihalógeno para uso en la presente invención incluyen los siguientes:

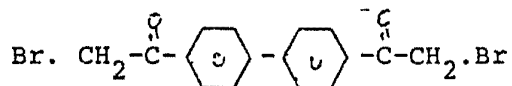
30

4,4'-bis(bromoacetil)difenil-metano



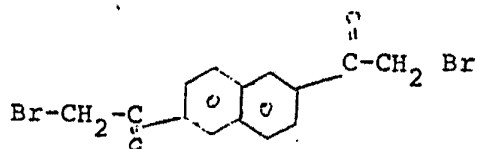
5

4,4'-bis(bromoacetil)-difenilo



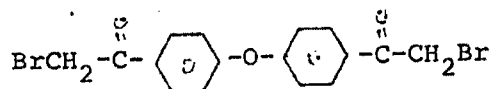
10

2,6'-bis(bromoacetil)-naftaleno



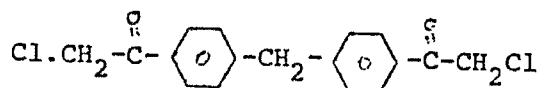
15

Eter 4,4'-bis(bromoacetil)-difenílico



20

4,4'-bis(cloroacetil)-difenil-metano

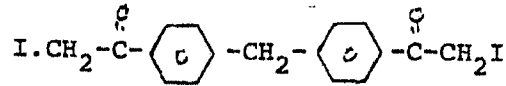


25

30

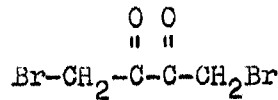


4,4'-bis(yodoacetil)difenil-metano



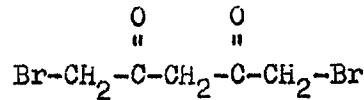
5

1,4'-dibromo butano-2,3-diona



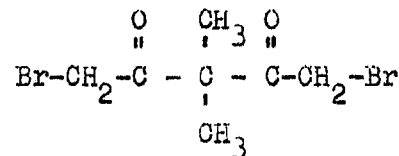
10

1,5'-dibromopentano-2,4-diona



15

1,5'-dibromo-3,3-dimetil-pentano-2,4-diona



20

1,4-bis(bromoacetil)-benceno



25

Generalmente se prefieren los compuestos de dibromo y dicloro a los compuestos de diyodo, teniendo en cuenta su coste. Los compuestos de dibromo parecen causar un desarrollo más rápido de resistencia en estado no vul-

30



canizado que los correspondientes compuestos de dicloro.

Los compuestos de dihalógeno más preferidos para uso en la presente invención son el 4,4'-bis(cloroacetil) difenil-metano, 4,4'-bis(bromoacetil)difenilo, y éter 4,4'-
5 -bis(bromoacetil)difenílico.

El uso de los compuestos de dihalógeno según la presente invención tiene importantes ventajas con relación al uso de los compuestos de dihalógeno antes propuestos, tales como el dibromobuteno-2. Se evita el olor irritante
10 del dibromobuteno-2. En general, los compuestos tienen presiones de vapor satisfactoriamente bajas y altos puntos de fusión, de modo que son convenientes y aceptables para ser trabajados en las condiciones comerciales de fabrica-
ción de caucho. Una presión de vapor baja significa que, en las condiciones de la preparación en la fábrica y de
15 manejo de las composiciones de caucho según la presente invención, se vaporiza menos compuesto de dihalógeno y por lo tanto hay menos presente en la atmósfera. Además de és-
to, el propio vapor es mucho menos irritante, de modo que en el ambiente de trabajo, tales compuestos se prefieren,
20 con mucho, al dibromobuteno-2. Los compuestos de dihalógeno más preferidos según la presente invención muestran una eficiencia de reacción mucho mayor con los polímeros elastómeros en las condiciones de coagulación del látex, y el mezclarlos con el caucho seco. Tienen un grado ade-
25 cuado de reactividad con los grupos amino terciarios combinados existentes en el polímero elastómero sintético, de modo que forman reticulaciones entre las cadenas de polímero por reacción de los grupos halógeno y los grupos amino terciarios, en la fase de látex, de manera rápida
30



pero controlable. Sin embargo, las reticulaciones así for-
madas son de naturaleza lábil y reversibles, como se ha
descrito anteriormente. El caucho de alta resistencia en
crudo resultante se trata bajo una cizalladura normal y
5 temperaturas elevadas, en un molino para caucho o en un
mezclador banbury, como el caucho sintético normal, for-
mándose de nuevo las reticulaciones al enfriarlo a tempe-
ratura ambiente, confiriendo una elevada resistencia al
caucho en crudo cuando se enfría. La resistencia en crudo,
10 a temperatura ambiente y a temperaturas de hasta aproxi-
madamente 50°C, de las composiciones según la invención,
se mejora mucho en comparación con los cauchos sintéticos
convencionales, al mismo tiempo que no se afectan de modo
importante otras conocidas propiedades de los polímeros
15 básicos. Además, la presencia de los restos de los com-
puestos de dihalógeno según la presente invención en las
composiciones de caucho no afecta de modo perjudicial en
grado importante a las características de curado del cau-
cho al vulcanizarlo posteriormente. La aptitud de trata-
20 miento en fábrica de los compuestos de caucho queda esen-
cialmente inalterada. Por lo tanto, las reticulaciones
lábilas son de naturaleza bastante diferente de las reti-
culaciones permanentes formadas al curar el caucho, por
ej. con azufre y acelerantes.

25 Los polímeros elastómeros sintéticos a los que
se aplica la presente invención son generalmente los des-
critos anteriormente en relación con el uso de los reti-
culantes de dihalógeno antes propuestos. Son polímeros
elastómeros de diolefinas conjugadas basados en diolefi-
30 nas conjugadas de C₄-C₆. Los ejemplos incluyen: polibu-



tadieno, poliisopreno y polímeros elastómeros de al menos una dioléfinas conjugada seleccionada entre butadieno-1,3; isopreno; piperileno, y 2,3-dimetil-butadieno-1,3, habiendo al menos un monómero seleccionado de entre estireno, alfametilestireno, y los vinil-toluenos, y entre acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Los polímeros preferidos para uso en la presente invención son polímeros elastómeros de butadieno y estireno (SBR) y polímeros elastómeros de butadieno y acrilonitrilo (NBR), y por ello en la posterior descripción detallada de la invención se hará referencia específica a estos polímeros.

Los polímeros elastómeros de SBR preferidos usados en la presente invención tienen contenidos de butadieno unido de desde 60 a 85% en peso, más preferiblemente de 70 a 82% en peso, y contenidos de estireno unido de desde 40 a 15% en peso, y más preferiblemente de 30 a 18% en peso, de acuerdo en general con el SBR normal usado en la fabricación de neumáticos y piezas en general. Los polímeros de NBR preferidos son polímeros elastómeros que contienen de aproximadamente 50 a 80% y más preferiblemente de 60 a 75% en peso de contenido de butadieno unido, y de aproximadamente 20 a 50% en peso, y más preferiblemente 25 a 40% en peso, de contenido de acrilonitrilo unido. Estos polímeros están también en su mayor parte de acuerdo con el NBR normal usado en la fabricación de piezas mecánicas.

Los grupos amino terciarios se introducen en el polímero elastómero copolimerizando con el butadieno y el estireno o acrilonitrilo una pequeña cantidad de un monómero copolimerizable que contiene grupos amino terciarios

en la molécula, grupos amino que quedan sustancialmente inalterados por la polimerización. Son adecuados de tales monómeros que contienen grupos amino terciarios: el acrilato de dimetilaminoetilo y el metacrilato de dimetilaminoetilo, y los correspondientes compuestos de dietilo. Estos monómeros se copolimerizan fácilmente con el butadieno y el estireno o acrilonitrilo en un sistema de polimerización en emulsión convencional, y tiene una reactividad de polimerización similar a la de los otros monómeros que se polimerizan. Se obtiene un polímero que tiene grupos amino terciarios distribuidos a lo largo de las cadenas poliméricas, y entre ellas.

Los polímeros se producen convenientemente por polimerización en emulsión acuosa, según métodos normales, es decir a un pH de 7-11, usando un sistema iniciador de radicales libres. La distribución de los grupos amino terciarios a lo largo y ancho de las moléculas de polímero puede estar influida por los medios de adición al sistema de polimerización del monómero que contiene los grupos amino. El monómero amínico puede añadirse juntamente con otros monómeros polimerizables, antes de empezar la polimerización, en cuyo caso los grupos amino tienden a concentrarse en las moléculas de menor peso molecular. El monómero de amina puede añadirse hacia el final de la polimerización, en cuyo caso los grupos amino tienden a encontrarse en las moléculas de superior peso molecular. El monómero de amino puede añadirse por incrementos, gradualmente, durante la polimerización, con lo que los grupos amino tienden a distribuirse al azar a lo largo y entre las moléculas de polímero, siendo éste en general el método



preferido de adición.

Después de la polimerización, el polímero se hace reaccionar con el compuesto de dihalógeno. Es conveniente añadir el compuesto de halógeno al látex de polimerización, después de terminar la polimerización, es decir en la etapa de coagulación. La coagulación tiene lugar comúnmente añadiendo el látex de polimerización a una mezcla de ácido y electrolito, por ej. salmuera/ácido, o en electrolito ácido, tal como cloruro de calcio, uno de los efectos de cuya adición es disminuir el pH del látex al intervalo ácido. Corrientemente se añade también aceite o plastificante en esta etapa, para hacer un caucho extendido con aceite o plastificado. El compuesto de dihalógeno se añade preferiblemente al látex en la etapa de coagulación, en condiciones de pH ácido, es decir después de al menos una parte de la adición de salmuera/ácido o electrolito, para minimizar el riesgo de hidrólisis del compuesto de dihalógeno. Puede añadirse el reticulante, convenientemente, en forma de una disolución o dispersión en aceite mineral.

Los compuestos de dihalógeno usados según la presente invención experimentan una reacción química rápida y eficaz con el polímero que contiene grupos amino terciarios en estas condiciones de coagulación. Tal rápida reacción del compuesto de dihalógeno es ventajosa.

Asegura una rápida unión química del compuesto de halógeno al polímero, y reduce así las posibilidades de pérdidas del compuesto de la mezcla de reacción por vaporización antes de la reacción. De este modo se consigue una utilización más eficiente y controlable del compuesto de

dihalógeno.

Además, el compuesto de halógeno puede añadirse también al polímero después de su recuperación del látex, por ejemplo durante el secado del caucho o durante una operación de molturación en el proceso de preparación del caucho para su embalaje. Alternativamente, el compuesto halogenado puede añadirse al polímero juntamente con otros compuestos de mezcla, por ej. en un molino de caucho o en un mezclador interno.

Las cantidades de grupos terciarios en el polímero y la cantidad de reticulante de compuesto de halógeno, en relación entre sí y con la cantidad total de polímero, son importantes. Es deseable que haya una equivalencia química aproximada de grupos amino terciarios y grupos halógeno sobre el compuesto de halógeno. Sin embargo, si se desea se puede usar un polímero que contiene una cantidad relativamente alta de grupos amino terciarios unidos, y usar sólo las pequeñas cantidades de compuesto de halógeno requeridas para dar la cantidad necesaria de reticulaciones lábiles para alcanzar la resistencia mejorada en crudo requerida. Teniendo un exceso conocido de grupos amino terciarios en el polímero, se puede controlar la resistencia en estado no vulcanizado deseada, añadiendo cantidades controladas de compuesto de halógeno. No obstante, por razones económicas, han de evitarse los excesos grandes de cualquiera de los materiales. Las cantidades preferidas del compuesto de halógeno son tales que contiene al menos 0,1, y no más de 10, milimoles de grupos halógeno por 100 gramos de polímero, y la cantidad más preferida de compuesto de halógeno es la que contiene de 2,5 a 7,0 mili



moles de grupos halógeno por 100 gramos de polímero.

La cantidad de grupos amino terciarios en el polímero es relativamente pequeña, en el intervalo de desde aproximadamente 0,5 milimoles a aproximadamente 10 milimoles, y preferiblemente de alrededor de 0,75 milimoles a alrededor de 7,5 milimoles, y lo más preferible es de alrededor de 2,5 a alrededor de 7,5 milimoles, de grupos amino terciarios por 100 gramos de polímero. El mínimo está determinado por el requerimiento de alcanzar una resistencia satisfactoria en crudo en la composición de caucho, por la formación de al menos un número mínimo de reticulaciones lábiles. La cantidad máxima es algo más flexible. Sin embargo, es necesario asegurarse de que no se formen demasiadas reticulaciones lábiles, ya que la viscosidad Mooney de la composición de caucho será tan alta que se pierde la fácil aptitud de tratamiento en fábrica del compuesto.

El monómero que contiene grupos amino terciarios más preferido para uso en la presente invención es el metacrilato de dimetilaminoetilo. Este monómero se incorpora del mejor modo en el polímero elastómero en proporciones de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,2 partes en peso por 100 partes en peso de polímero.

Los polímeros que contienen grupos amino terciarios usados en la presente invención son materiales elastómeros sólidos de alto peso molecular, que preferiblemente tienen una viscosidad Mooney (M/L 4' a 100°C) de aproximadamente 20 a aproximadamente 150. Pueden molturarse, extruirse o tratarse de otro modo, con o sin los ingredientes de mezclado convencionales, es decir cargas tales como



negro de humo, arcilla, sílice, carbonato de calcio y dióxido de titanio, plastificantes y aceites extendedores, antioxidantes y agentes vulcanizantes, tales como peróxidos orgánicos o los conocidos sistemas de vulcanización con azufre, que generalmente contienen una mezcla de alrededor de 1-5 partes de azufre por 100 partes de interpolímero (pcr) y aproximadamente 1-5 pcr de uno o más acelerantes seleccionados de cualquiera de las clases de acelerantes conocidas. Son ejemplos representativos de estos acelerantes un alcohol-benzotiazol-sulfenamida, una sal metálica de un dihidrocarbilo-ditiocarbamato, 2-mercapto-benzotiazol, 2-mercapto-imidazolina. Las cantidades de carga pueden variar entre aproximadamente 20 y 150 partes, y de aceite extendedor entre alrededor de 5 y 100 partes, por 100 partes de polímero. Para estos polímeros puede aplicarse la conocida tecnología de mezclado y de vulcanización.

El caucho y los ingredientes de mezclado pueden mezclarse en un molino o en un mezclador Banbury, o en dos o más etapas usando un Banbury, seguidas de un mezclado en molino de los agentes de curado. Los componentes añadidos al molino o al mezclador pueden comprender también el compuesto de halógeno. Según procedimientos conocidos, el aceite mineral de hidrocarburo y/o el negro de humo pueden añadirse al caucho en la etapa de látex, es decir después de la polimerización y antes de la coagulación y recuperación del caucho. La reacción con el compuesto halogenado puede tener lugar en presencia de aceite y negro de humo. Después de un mezclado a fondo del modo normal, el compuesto de caucho puede extruirse formando



una superficie de rodadura de un neumático, aplicarse a una carcasa de neumático, y curarse.

La composición puede incluir una mezcla del polímero de SBR ó NBR descrito en esta memoria y otro caucho sintético, tal como SBR regular o polibutadieno, o un NBR regular, y se observan también las propiedades mejoradas de resistencia en crudo.

La invención se describirá además haciendo referencia a los ejemplos específicos ilustrativos siguientes.

Ejemplo 1 - Preparación de un polímero elastómero que contiene grupos amino terciarios

Se preparó un polímero elastómero polimerizando una mezcla de monómeros de butadieno-1,3, estireno y metacrilato de dimetilaminoetilo. La mezcla de monómero se emulsionó en un reactor agitado de 152 litros, en 185 partes en peso de una disolución acuosa al 3% de una sal de sodio de un ácido de colofonia. La reacción se efectuó a unos 7°C en presencia de un catalizador redox, hasta una conversión de 60% aproximadamente. Una vez completada la polimerización, los monómeros residuales se separaron del látex del modo convencional.

Se usaron porciones de este látex de polímero en los ejemplos que siguen, para su reacción con un agente de reticulación dialogenado, y se sometió a ensayo el caucho así formado. El polímero contenía 23,5% en peso de estireno, 75,7% en peso de butadieno, y 0,8% en peso de metacrilato de dimetilaminoetilo.

Ejemplo 2



Se añadió el compuesto dihalogenado 4,4'-bis(bromoacetil)difenil-metano a una porción del látex de polímero del Ejemplo 1, y el látex resultante se coaguló, y el caucho se aisló, se secó y se sometió a ensayo.

5 El procedimiento de coagulación se hizo en dos etapas. El látex y el aceite mineral de hidrocarburo se añadieron a una mezcla de ácido sulfúrico/salmuera, y después se añadió más ácido sulfúrico con agitación, para disminuir el pH del látex desde aproximadamente 11 a aproximadamente 8. Después, en una segunda etapa, se añadieron 10 0,3 partes en peso, por 100 partes en peso de polímero, de 4,4'-bis(bromoacetil)difenil-metano, en forma de una disolución al 10% en el aceite mineral de hidrocarburo, y más ácido sulfúrico, para reducir el pH a aproximadamente 4 y 15 completar la coagulación. La temperatura del látex, durante ambas etapas, fue de aproximadamente 60°C. La cantidad total de aceite añadido fue de 37,5 partes por cien de caucho (por).

La mezcla se agitó durante unos 20 minutos, los 20 grumos de caucho se separaron del modo normal, se lavaron dos veces con agua y se secaron después. La viscosidad Mooney de la composición de caucho se midió a diversos tiempos y después de diversos grados de envejecimiento, para observar el efecto del reticulante dihalogenado.

25 Se efectuó un primer experimento de control, en el que el polímero no se hizo reaccionar con ningún reticulante dihalogenado, pero se mezcló con la misma cantidad de aceite. Este caucho tenía una viscosidad Mooney (ML-40 a 100°C) de 35.

30 El polímero crudo y el polímero de control se



mezclaron en un Brabender con 50 partes en peso por 100 partes en peso de polímero de negro de humo, y se formaron hojas por compresión, para medir la resistencia en crudo.

5

Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Datos Mooney

Mooney (ML 4 a 100°C) al cabo de 3 horas a temperatura ambiente	66
24 horas a temperatura ambiente	64
1 día a 60°C	67
6 días a 60°C	67

10

<u>Resistencia en crudo</u>	<u>Experimento</u>	<u>Control</u>
Resistencia al alargamiento del 100% (kg/cm ²)	4,9	3,0
alargamiento de 200% (kg/cm ²)	6,0	2,6
alargamiento de 300% (kg/cm ²)	7,0	2,4

15

Puede verse que el valor Mooney se eleva rápidamente hasta un valor esencialmente constante, y que la resistencia en crudo es excelente en comparación con el compuesto de control.

20

Ejemplo 3

El látex del polímero del Ejemplo 1 se recuperó por coagulación (se añadieron también 37,5 partes de aceites de hidrocarburo con el látex) con una mezcla de ácido sulfúrico/salmuera. El polímero recuperado se lavó y se secó.

25

Usando un molino de caucho de dos cilindros a 49°C, se mezclaron con el polímero las cantidades de com-

30



puestos dihalogenados mostradas en la Tabla 2, durante un período de tres minutos.

Una muestra de este polímero se usó para medida de la viscosidad Mooney (es decir tiempo cero) y el resto se puso en una prensa a 100°C durante los tiempos mostrados, y se midió el valor Mooney.

Tabla 2

Compuesto	1,4-dibromobutano-2,3-diona.	1,4 bis(bromoacetil)difenil-metano
Cantidad de compuesto, g/100 g de polímero	0,25	0,30
<u>Mooney (ML-4 a 100°C)</u>		
Tiempo cero	55	36
En prensa durante 1,5 h.	57	70
3 "	-	70
3,25 "	56	-
5 "	57	69

Es evidente que el compuesto de diona reacciona rápidamente con el polímero, y que el valor Mooney no cambió mucho con el tiempo. El compuesto de difenil-metano reacciona rápidamente con el polímero cuando se envejece a 100°C.

Ejemplo 4

El látex de polímero del Ejemplo 1 se recuperó por coagulación, sin ninguna adición de aceite, con una mezcla de ácido sulfúrico/salmuera.

El polímero se mezcló en un Brabender con 37,5 partes de aceite de hidrocarburo, y 0,25 partes en peso de 1,4-dibromobutano-2,3-diona, por 100 partes en peso de



polímero. Una porción de esta mezcla se usó para medidas del valor Mooney, y una porción se mezcló con 50 partes en peso de negro de humo, por 100 partes en peso de polímero, y se comprimió en láminas para medir la resistencia en crudo.

Un polímero de control se mezcló de modo similar, con la excepción de que no se añadieron compuestos de diona.

Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

<u>Mooney (ML-4 a 100°C)</u>	<u>Experimento</u>	<u>Control</u>
Tiempo cero	59	51
2 horas en prensa a 100°C	57	-
5 horas en prensa a 100°C	64	-
<u>Resistencia en crudo</u>		
Resistencia a 100% de alargamiento		
(kg/cm ²)	5,2	4,6
200% de alargamiento (kg/cm ²)	5,8	4,5
300% de alargamiento (kg/cm ²)	7,0	4,5
400% de alargamiento (kg/cm ²)	7,3	4,4
500% de alargamiento (kg/cm ²)	7,0	4,2

Ejemplo 5

El polímero del Ejemplo 3, recuperado como se ha descrito en él, se mezcló en un molino de caucho de dos cilindros a 49°C con 0,25 partes en peso, por 100 partes en peso de caucho, de 2,2-bis(bromoacetil)propano, durando el mezclado tres minutos.

Una porción de la mezcla se usó para determinar el valor Mooney, que se encontró que era 33. Otra porción



de la mezcla se colocó en una prensa a 100°C. Al cabo de 0,5 horas en la prensa, el valor Mooney había aumentado a 45, y al cabo de un total de 3 horas en la prensa, el valor Mooney había aumentado a 48.

5

- REIVINDICACIONES -

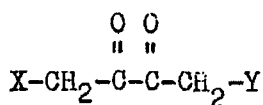
10

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:

1ª.- Un procedimiento de preparación de una composición de caucho sintético de resistencia en crudo mejorada, que comprende hacer reaccionar un polímero elastómero de una diolefina conjugada de C₄-C₆ con un hidrocarburo aromático de C₈-C₁₀ sustituido por vinilo o vinilideno o con compuesto vinílico de C₃ a C₅ que tiene un grupo nitrilo, teniendo el polímero elastómero de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 milimoles, por 100 gramos de polímero, de grupos amino terciarios unidos, con un compuesto de halógeno, caracterizado porque el compuesto de halógeno tiene una fórmula general seleccionada del grupo que consta de

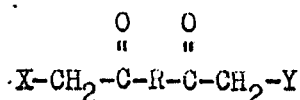
25

30



y

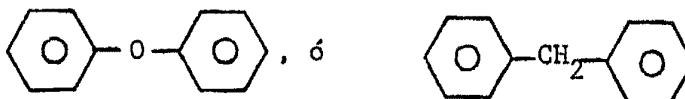
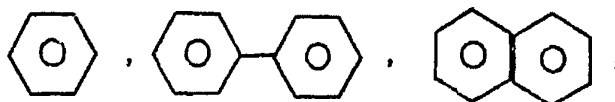
5



10

donde X e Y representan individualmente un átomo de cloro, bromo ó yodo, y donde R representa (a) un grupo alcohileno seleccionado de $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$, $\text{CH}(\text{CH}_3)-$ y $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, ó (b) un grupo aromático seleccionado de


15



20

cada uno de los cuales puede contener además uno o más sustituyentes de alcohilo de C_1 a C_4 sobre cualquiera de los núcleos aromáticos, y la situación de cada grupo

25

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{X-CH}_2\text{-C} \end{array}$ ó $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Y-CH}_2\text{-C} \end{array}$ es en cualquiera de las posiciones orto-, para- ó meta- del núcleo aromático y en núcleos aromáticos separados, excepto si R representa .

30

2^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la reacción del polímero con el compuesto de halógeno tiene lugar en el látex de polimerización, una vez que ha tenido lugar la polimeriza-



ción.

3^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la reacción del polímero con el compuesto de halógeno tiene lugar después de recuperar el polímero del látex de polimerización.

4^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el polímero elastómero se prepara por un procedimiento de polimerización en emulsión de una mezcla de una diolefina conjugada de C₄-C₆, ó una diolefina conjugada de C₄-C₆, mezclada con un hidrocarburo aromático de C₈-C₁₀ sustituido por vinilo o vinilideno, o una diolefina conjugada de C₄-C₆ mezclada con un compuesto vinílico de C₃-C₅ que tiene un grupo nitrilo, juntamente con un monómero que contiene un grupo amino terciario seleccionado de entre acrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de dietilaminoetilo y metacrilato de dietilaminoetilo.

5^a.- Un procedimiento según la reivindicación 4^a, caracterizado porque el compuesto de halógeno está seleccionado de entre 1,4-dibromo-butano-2,3-diona, 1,5-dibromopentano-2,4-diona, y 1,5-dibromo-3,3-dimetilpentano-2,4-diona.

6^a.- Un procedimiento según la reivindicación 4^a, caracterizado porque el compuesto de halógeno está seleccionado de entre 1,4-bis(bromoacetil)benceno, 4,4'-bis(bromoacetil)difenil éter, 2,6-bis(bromoacetil)naftaleno, 4,4'-bis(bromoacetil)difenil-metano, 4,4'-bis(bromoacetil)difenilo, 4,4'-bis(cloroacetil)difenil-metano, y 4,4'-bis(yodoacetil)difenil-metano.

7^a.- Un procedimiento según la reivindicación



1^a, caracterizado por polimerizar en emulsión una mezcla de butadieno, estireno y metacrilato de dimetilaminoetilo, para producir un polímero elastómero que contiene de 70 a 82 partes en peso de butadieno unido, de 30 a 18 partes en peso de estireno unido, y de 0,1 a 1,2 partes en peso de metacrilato de dimetilaminoetilo unido, y hacer reaccionar el polímero elastómero, mientras está en el látex de polimerización, con un compuesto de halógeno seleccionado de entre 4,4'-bis(cloroacetil)difenil-metano, 4,4'-bis(bromoacetil)difenil-metano, 4,4'-(bromoacetil)difenilo, y éter 4,4'-bis(bromoacetil)-difenílico, siendo tal la cantidad de compuesto de halógeno que contiene de 0,1 a 10 milimoles de grupos halógeno por 100 gramos de polímero.

8^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado por copolimerizar en emulsión una mezcla de butadieno, acrilonitrilo y metacrilato de dimetilaminoetilo, para producir un polímero elastómero que contiene de 50 a 80 partes en peso de butadieno unido, de 20 a 50 partes en peso de acrilonitrilo unido y de 0,1 a 1,2 partes en peso de metacrilato de dimetilaminoetilo unido, y hacer reaccionar el polímero elastómero, mientras está en el látex de polimerización, con un compuesto de halógeno seleccionado entre 4,4'-bis(cloroacetil)difenil-metano, 4,4'-bis(bromoacetil)difenil-metano, 4,4'-bis(bromoacetil)difenilo, y éter 4,4'-bis(bromoacetil)-difenílico, siendo tal la cantidad de compuesto de halógeno que contiene de 0,1 a 10 milimoles de grupos halógeno por 100 gramos de polímero.

9^a.- Un procedimiento de preparación de una com-



posición de caucho sintético.

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

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

5

Madrid, 8 ABR. 1976

P.A.

Alberto de Elizasoain
Por Orden

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'A. de Elizasoain', written over the printed name.

RTA.-

A large, dark, handwritten scribble or signature located at the bottom left of the page, partially overlapping the vertical border line.