



ESPAÑA

450805

10 ES	11 NUMERO	10 A1
21		
22	FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

49 PRIORIDADES:	52 FECHA	53 PAIS
51 NUMERO		
34592/75	20 de Agosto 1.975	Inglaterra
15882/76	20 de Abril 1.976	Inglaterra

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08L	

43 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS DE CAUCHO.

71 SOLICITANTE (S)

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad británica,

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Imperial Chemical House, Millbank, London, Inglaterra.

72 INVENTOR (ES)

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET

POOR
QUALITY

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de compuestos de caucho, en particular a compuestos de caucho que muestran una mayor pegajosidad.

5 Por "pegajosidad" se entiende la propiedad de un caucho que hace que las superficies del caucho se adhieran cuando se comprimen entre sí y permite la fabricación de artículos tales como neumáticos a partir de tiras de caucho y superficies recubiertas con un adhesivo para impacto a base de caucho para que se unan entre sí. Si un caucho carece de pegajosidad, las superficies laminadas o empalmadas, no fluyen y se cosen fácilmente entre sí. La falta de pegajosidad es más pronunciada en algunos cauchos sintéticos y exige tratamiento o adición de aditivos antes de que el caucho sea adecuado para su utilización.

15 La presente invención comprende, concretamente, un procedimiento para la obtención de compuestos de caucho, caracterizado porque comprende una primera etapa, obtener una resina por la copolimerización de una corriente de hidrocarburo C_5 y un buteno; y a continuación combinar la resina obtenida con caucho.

20 Según la presente invención, se obtiene una composición que posee una pegajosidad mejorada comprende un caucho y una resina, en la cual la resina se ha producido por la copolimerización de una corriente de hidrocarburo de 5 átomos de carbono y un buteno.

25 El buteno es preferentemente isobuteno, pero también puede ser una mezcla de butenos como la que se obtiene en la industria petroquímica en las operaciones de craqueado de los hidrocarburos. Esta mezcla de butenos puede contener, por ejemplo, un 20% en peso de buteno-1, un 20% en peso de buteno-2

un 50% en peso de isobuteno, y trazas de butano inerte.

La corriente de hidrocarburo de 5 átomos de carbono es también un producto de las operaciones de craqueado del hidrocarburo, siendo un material una materia prima adecuada para el craqueador la nafta (gama de ebullición de 32° a 205°C), aunque también pueden utilizarse otras fracciones del petróleo tales como la kerosina, (gama o intervalo de ebullición de 205° a 260°C) y el gas-oil ligero o pesado (gama de ebullición 205° a 315° y 315° a 430°C, respectivamente). La materia prima de hidrocarburo se craquea preferentemente en presencia de vapor. La corriente de 5 átomos de carbono, tal como se produce típicamente, entra en ebullición en el intervalo de 10° a 80°C, aunque la temperatura final de ebullición puede subir posteriormente debido a la formación de dímeros, tales como el dicitlopentadieno. Por lo general puede contener la mayoría de los siguientes hidrocarburos: isopreno, cis- y trans-piperileno, n-pentano, isopentano, ciclopentano, ciclopentadieno, dicitlopentadieno y pequeñas cantidades (es decir, no más del 10% en peso de cada uno) de penteno-1, trans-penteno-2, 2-metilbuteno-1, 3-metilbuteno-1, 2-metilbuteno-2, ciclopenteno y benceno. Si se desea, esta corriente de 5 átomos de carbono puede refinarse aún más antes de utilizarse en el procedimiento de la presente invención; por ejemplo el isopreno puede retirarse por destilación.

La corriente de 5 átomos de carbono antes o después de la adición del buteno, puede calentarse a una temperatura de al menos 100°C, preferentemente a una temperatura en la gama de 100 a 150°C con el fin de dimerizar cualquier monociclopentadieno que pueda haber presente. La presencia del monómero tiende a producir resinas gelatinosas no reutilizables.

No obstante, es conveniente que la corriente de 5 átomos de carbono contenga dicitopentadieno, particularmente, al menos, un 5% en peso, y preferentemente, al menos, un 10% en peso. Por ejemplo, de un 10 a un 30% en peso del C₅ total y del buteno. Como alternativa, el dicitopentadieno puede ser sustituido total o parcialmente por un dímero de ciclopentadieno con otra diolefina conjugada tal como el butadieno, el isopreno, o el piperileno. Estos "heterodímeros" pueden producirse haciendo reaccionar la corriente de C₅ que contiene las diolefinas conjugadas correspondientes y con o sin el buteno, a una temperatura de al menos 160°C, véase muestra patente británica nº 1.360.389.

La corriente de C₅ y el buteno se copolimerizan por medio de un catalizador para producir la resina. Son adecuados los catalizadores Friedel Crafts, por ejemplo, haluros inorgánicos y ácidos fuertes inorgánicos. Generalmente se prefieren los haluros inorgánicos, entre los que se incluyen los haluros de aluminio, hierro, estaño, boro, zinc, antimonio y titanio que pueden utilizarse en unión con un haluro de hidrógeno, tal como el cloruro de hidrógeno. Por ejemplo, el tratamiento con cloruro de aluminio, complexado preferentemente con cloruro de hidrógeno en un disolvente aromático tal como el tolueno o un xileno, produce una disolución de la que puede recuperarse la resina. Es preferible, sin embargo que se utilice el catalizador Friedel Crafts en un disolvente aromático que es un benceno, líquido a la temperatura de la polimerización y que es sustituido por al menos un grupo alquilo secundario o terciario o por un grupo cicloalquilo, por ejemplo, terc.-butilbenceno, p-cimeno, p-isobutil-tolueno, p-etil-terc.-amil-benceno, o, en particular, cumeno. Estos

catalizadores se describen en muestra patente belga nº 779.454, prefiriéndose un complejo de cloruro de aluminio, cumeno y cloruro de hidrógeno. La polimerización de la materia prima de C₅ se realiza a una temperatura preferentemente de -100 a +200°C bajo presión atmosférica y el catalizador finalmente se descompone y retira del polímero por tratamiento, por ejemplo, con amoniaco alcohólico o álcali acuoso o por extracción con una mezcla de isopropanol/agua, seguido por uno o más lavados con agua y, a opción, una destilación al vapor, para retirar los monómeros residuales. Por este medio se obtienen polímeros con pesos moleculares en la gama de 500 a 40.000. El copolímero contiene preferentemente de un 10 a un 90% en peso de buteno, y preferentemente de un 25 a un 50% en peso.

Aunque el copolímero de la corriente de C₅ y buteno puede utilizarse con cauchos tanto naturales como sintéticos, es particularmente útil con algunos cauchos sintéticos, por ejemplo, el poliisopreno y, especialmente, los cauchos de copolímero estireno/isopreno. Estos últimos son polímeros en bloque que contienen más del 50% en peso de estireno y menos del 50% en peso de isopreno. El caucho contiene adecuadamente de un 20 a un 160% en peso de la resina corriente de C₅/buteno y preferentemente de un 60 a un 100% en peso.

Otras clases de cauchos sintéticos que pueden utilizarse en las composiciones según la presente invención, son los cauchos denominados EP y EPDM, es decir, copolímeros de etileno y propileno y copolímeros de etileno, propileno y un termonómero que suele ser una diolefina no conjugada.

La diolefina no conjugada puede elegirse entre uno de los grupos siguientes:

- a) diolefinas acíclicas en las que los enlaces do-

bles se encuentran separados por más de dos átomos de carbono y en las que al menos un enlace doble se encuentra situado terminalmente, por ejemplo, 1,4-hexadieno y 1,6-octadieno,

5

b) dienos monocíclicos o dienos monocíclicos alquilsustituídos en los que ambos enlaces dobles están situados en el anillo y que contienen preferentemente de 6 a 12 átomos de carbono, por ejemplo, el ciclooctadieno,

10

c) los alkenil-cicloalquenos conteniendo preferentemente hasta 12 átomos de carbono, por ejemplo, 4-vinil-ciclohexeno,

15

d) dienos bicíclicos con núcleos condensados que comparten dos o más átomos de carbono en los que los dos enlaces dobles están situados en anillos diferentes. Así, dos átomos de carbono pueden ser compartidos como en un indeno, tal como el 4,7,8,9-tetrahidroindeno, o compartirse tres átomos de carbono como en los 2-alkil-norborna-2,5-dienos, en los que el grupo alquilo puede contener hasta 6 átomos de carbono.

20

25

e) Dienos bicíclicos sustituidos por un grupo alkenilo en el que un doble enlace está situado en un anillo y el otro enlace doble une el grupo alkenilo a otro átomo de carbono en el otro anillo, por ej., los 5-alkenilnorbornenos-2 conteniendo hasta 6 átomos de carbono en el grupo alkenilo, tal como el 5-metilen-2-norborneno y el 5-etiliden-2-norborneno,

30

5

f) dienos bicíclicos sustituidos por un grupo alqueno en el que un enlace doble está situado en un anillo y el otro enlace doble está situado interiormente en el grupo alqueno, por ejemplo, los 5-alquenoilnorbornenos-2, en los que el grupo alqueno contiene hasta 6 átomos de carbono como el 5-(1-propenoil)norborneno-2,

10

g) dienos bicíclicos sustituidos por un grupo alqueno en los que un enlace doble se encuentra situado en un anillo y el otro está en posición terminal en la cadena alqueno, por ejemplo, los 5-alquenoilnorbornenos-2, en los que el grupo alqueno contiene hasta 6 átomos de carbono, tal como el 5-isopropenoilnorborneno-2,

15

20

h) dienos policíclicos conteniendo tres o más anillos en los que los enlaces dobles están situados en anillos diferentes, por ejemplo, el dicitlopentadieno o un ciclohexanorborneno, preferentemente en los que el anillo de ciclohexano contiene sustituyentes de alquilo inferior de uno o ambos de los átomos de carbono de enlace doble, tal como el 1,4-endoetileno-6-metil-1,4,5,8,9,10-hexahidronaftaleno.

25

Si se desea, pueden utilizarse juntos dos o más dienos no conjugados.

Los cauchos EP contienen preferentemente de un 65 a un 35% en peso de etileno y de un 35 a un 65% en peso de propileno, mientras que los cauchos EPDM contienen preferentemente de un 65 a un 35% en peso de etileno de un 35 a un 65% en

peso de propileno y de un 2 a un 20% en peso de un termonómero. Los pesos moleculares de estos polímeros se encuentran adecuadamente en la gama de 3.000 a 1.000.000.

5 La resina corriente de C_5 /buteno puede componerse con el caucho por medios convencionales, por ejemplo, con un mezclador de paleta en "Z", un mezclador Banbury ó por mezcla en solución.

A continuación se describirá la invención con referencia a los ejemplos siguientes:

10 EJEMPLO 1

La corriente de C_5 utilizada se derivó de una nafta craqueada en vapor y contenía isopreno (16% en peso), cis- y trans-piperileno (10% en peso), n-pentano, isopentano, penteno-1 ciclopentadieno, dicitlopentadieno, (total del mono- y di-ciclopentadieno, 21,5% en peso), trans-penteno-2, 2-metilbuteno-1, 3-metilbuteno-1, 2-metilbuteno-2, (2,5% en peso), ciclopenteno, ciclopentano y benceno. A estos se les añadió un 30% en peso de refinado de butadieno de composición buteno-1 (23% en peso) isobuteno (45% en peso), trans-buteno-2 (8% en peso), butadieno 20 (1,0% en peso), siendo el resto butanos. La corriente se calentó entonces en un reactor tubular en el que su tiempo de permanencia fué de 30 minutos, variando la temperatura en el reactor en toda su longitud de 120 a 140°C. Al salir del reactor, la corriente se hizo pasar a través de un segundo 25 reactor, no calentado, en el que su tiempo de permanencia fué de 40 minutos.

La polimerización se llevó a cabo a la temperatura ambiente tratando la materia prima con un complejo catalizador producido disolviendo cloruro de aluminio en cumeno mien-

5 tras se burbujeaba cloruro de hidrógeno a través del líquido. Se añadió suficiente complejo para proporcionar un 0,8% en peso de cloruro de aluminio, basado en el peso de la materia base de hidrocarburo. La adición de catalizador se realizó en un período de media hora después de la cual se descompuso el catalizador por la adición de isopropanol acuoso amoniacal, retirándose el cloruro de aluminio en la solución acuosa. La resina, finalmente se lavó con agua, se secó, se destiló, para eliminar las impurezas volátiles y se destiló en vacío para retirar los aceites pesados.

10 La resina producida por este procedimiento contenía un 30% en peso de butenos y una temperatura de reblandecimiento de 85°C. Se mezcló con un copolímero en bloque de estireno/isopropeno (CARIFLEX TR1107; CARIFLEX es una marca registrada) disolviéndose el caucho y la resina en tolueno. Ato seguido se determinaron las propiedades de pegajosidad de la mezcla caucho/resina, utilizando la solución de tolueno con el siguiente método standard de prueba

180° de adhesión a la - Prueba del Comité de Cintas Piezo-
 20 exfoliación sensibles (Norma US) PSTC-No.1. La prueba se realizó a una velocidad de tracción de 30,48 cm/minuto, a partir de chapas de acero inoxidable y se midió en g por 2,54 cm lineales.

25 Pegajosidad Método de la bola rodante - PSTC-6
 Los resultados del procedimiento se dieron en cm.

Adhesión rápida En este método un bucle de cinta re-

5 cubierta con la mezcla caucho/resina
se mantiene en las mordazas de un pro-
bador de tracción (INSTRON). Las mor-
dazas del probador se descienden has-
ta que la cinta cae por su propio pe-
so hasta una cinta de acero inoxidá-
ble de 25,4 mm cuadrados de sección
transversal. El movimiento de la mor-
daza se invierte entonces y se hace
10 la medición de la fuerza necesaria pa-
ra retirar la cinta de la chapa.

Los resultados de la prueba de la mezcla polímero/re-
sina preparada tal como se ha descrito arriba se representan
en la Figura 1, en los que se trazan en forma gráfica.

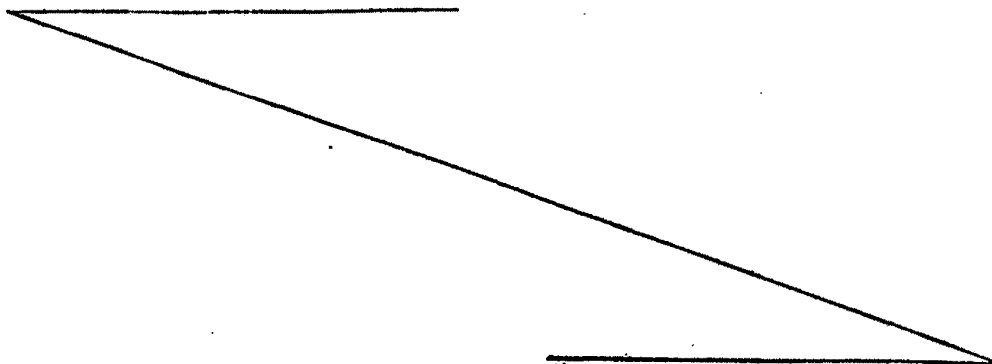
15 EJEMPLO 2

La corriente de C_5 utilizada se derivó de una nafta
craqueada por vapor y contenía isopreno (16% en peso), cis-
y trans-piperileno (10% en peso), n-pentano, isopentano, pen-
teno-1, ciclopentadieno, dicitopentadieno, (total del mono-
y dicitopentadieno, 21,5% en peso), trans-penteno-2, 2-metil-
20 -buteno-1, 3-metilbuteno-1, 2-metilbuteno-2 (2,5% en peso),
ciclopenteno, ciclopentano y benceno. A esto se añadió un 30%
en peso refinado de butadieno de la siguiente composición:
buteno-1 (23% en peso), isobuteno (45% en peso), trans-buteno-2
25 (8% en peso), cis-buteno-2 (7% en peso), butadieno (1,0% en
peso) siendo el resto butanos. La corriente se calentó acto
seguido en un reactor tubular en el que su tiempo de perma-
nencia fué de 30 minutos, variando la temperatura en el reac-
tor en toda su longitud de 120 a 140°C. Al salir del reactor,
30 la corriente se hizo pasar a través de un segundo reactor, no

calentado, en el que su tiempo de permanencia fué de 40 minutos.

5 La polimerización se llevó a cabo a la temperatura ambiente tratando la materia base con un complejo catalizador producido disolviendo cloruro de vinilo en cumeno, mientras se
10 hacía burbujear cloruro de hidrógeno a través del líquido. Se añadió complejo suficiente para proporcionar un 0,8% en peso de cloruro de aluminio basado en el peso de la base de hidrocarburo. La adición del catalizador se efectuó durante un período de media hora después de la cual se descompuso el catalizador añadiendo isopropanol acuoso amoniacal, retirándose el cloruro de aluminio de la solución acuosa. La resina se lavó finalmente con agua, se secó, se destiló para eliminar las impurezas volátiles y se destiló al vacío para retirar los
15 aceites pesados.

La resina producida por este procedimiento contenía un 30% en peso de butenos y mostraba un punto de reblandecimiento de 80°C. Se mezcló con un caucho de EPDM (INTOLAN 1404; INTOLAN es una marca de fábrica) disolviendo el caucho y la
20 resina en tolueno. A continuación se determinaron las propiedades de pegajosidad de la mezcla caucho/resina utilizando la solución de tolueno por los métodos de prueba descritos en el EJEMPLO 1. Los resultados fueron los siguientes:



Partes de resina (en peso) por 100 partes de caucho	Pegajosidad (cms)	Adhesión a la exfoliación en 180° (gra- mos por 25,4 mm lineales)	Adhesión ra- pida (gramos)
20	19.1	200	30
40	8.4	475	90
60	9.6	500	320
80	14.3	950	520
100	21.7	745	530
120	31.3	860	560
140	>40	765	270
160	>40	855	225

Con la resina y el caucho se formó también una mezcla formada por

INTOLAN 140 A	100 partes en peso		
Negro HAF	40 " " "		
SUNPAR 2280	10 " " "		(aceite plastificante)
Oxido de zinc	5 " " "		
Acido esteárico	1 " " "		
VULCAFOR MS	1,5 " " "	}	Agentes de curado
VULCAFOR MBTS	0,5 " " "		
Azufre	1,5 " " "		

SUNPAR Y VULCAFOR son marcas de fábrica.

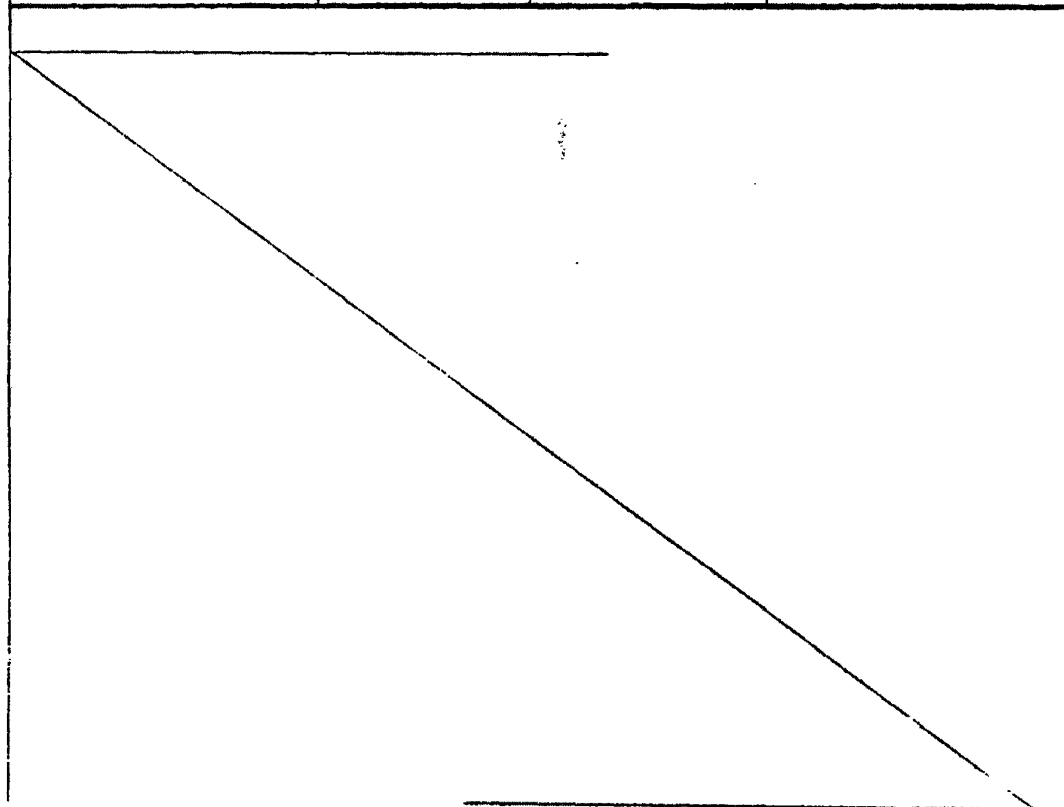
Esta composición se evaluó entonces en "Tel-fak" de Monsanto y por medio de un reómetro. A continuación se dan los resultados.

Partes de resina por 100 partes de caucho (peso/peso)	Pegajosidad (libras/25,4 cm cuadrados)		Trazción Kg/cm ²			Resistencia a la tracción Kg/cm ²	Alargamiento %	Dureza Shore A
			100%	200%	300%			
0	15	17	14	53	-	98	290	74
10	26	39	5	25	59	156	480	73
20	31	42	6	16	32	177	670	71
Partes de resina por 100 partes de caucho (peso/peso)		CURAS EN EL REOMETRO						
		Mínimo	Máximo	90 minutos	95 minutos			
0			11.9	94	13	17		
10			10.3	71.7	12	16		
20			12.5	47.5	13	16		

EJEMPLO 3

Se repitió el ejemplo 2, pero el INTOLAN 140A se sustituyó por el INTOLAN 170A. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Partes de resina por 100 partes - de caucho (peso/ peso)	Pegajosidad (cms)	Adhesión a la exfoliación en 180°(gr/25,4 mm lineales)	Adhesión rápida (gramos)
20	24	50	-
40	24.2	495	245
60	12.2	585	330
80	9.6	635	330
100	12.2	675	680
120	36.8	735	340
140	>40	1050	550
160	>40	940	265



Partes de resina -- por 100 -- partes de caucho -- (peso/peso)	Pegajosidad (lbs/25,4 mm ²)		tracción Kg/cm ²			Resistencia a la tracción Kg/cm ²	Alargamiento %	Dureza Shore A
			100%	200%	300%			
0	13	19	30	86	-	108	240	77
10	14	19	17	52	91	172	420	75
20	27	36	14	34	66	203	530	73
Partes de resina por 100 partes de caucho (peso/peso)	CURAS EN EL REOMETRO							
	Mínimo	Máximo	90 minutos	95 minutos				
0	23.6	124.8	15	21				
10	19.2	99	12	18				
20	16.2	82.2	10	12				

EL INTOLAN 140A y el INTOLAN 170A son ambos terpolímeros de etileno, propileno y 5-etilideno-2-norborneno, en los que el INTOLAN 140A tiene un menor peso molecular (40 Mooney) que el INTOLAN 170A (70 Mooney).

5

Leyenda de la Figura 1:

- 1.- Pegajosidad
- 2.- Adhesión rápida
- 3.- Exfoliación
- 4.- Adhesión rápida y adhesión a la exfoliación-grs/25,4 mm

10

5.- Adhesión a la bola rodante - cm.

6.- Cocentración de la resina - Partes por cien - Caucho.

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la practica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la obtención de compuestos de caucho, caracterizado porque comprende una primera etapa, obtener una resina para la copolimerización de una corriente de hidrocarburo C_5 y un buteno; y a continuación combinar la resina obtenida con caucho.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el buteno es isobuteno.

10 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la resina se produce por la copolimerización de la corriente de hidrocarburo C_5 y una mezcla de butenos.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la corriente de hidrocarburo C_5 pierde en la gama de 10 a 80°C.

15 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la corriente de C_5 no contiene más del 10% en peso de uno de los compuestos siguientes: penteno-1, trans-penteno-2, 2-metil-buteno-1, 3-metil-buteno-1, 2-metilbuteno-2, ciclopenteno, y benceno.

20 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la corriente de C_5 se refina ulteriormente antes de ser utilizada para producir la resina.

25 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el isopropeno se retira de la corriente de C_5 antes de que se utilice la corriente de C_5 para producir la resina.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la corriente de C_5 contiene

al menos un 10% en peso de dieldropentadieno, el dímero de ciclo-
pentadieno con butadieno, el dímero de ciclo-pentadieno con iso-
preno, y el dímero de ciclo-pentadieno con piperileno.

5 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindica-
ciones anteriores, caracterizado porque la corriente de C_5 y el
buteno se copolimerizan por medio de un catalizador Friedel
Crafts.

10 10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracte-
rizado porque el catalizador es cloruro de aluminio complexado
con cloruro de hidrógeno.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracte-
rizado porque el catalizador se disuelve en cumeno.

15 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindica-
ciones anteriores, caracterizado porque la resina tiene un peso
molecular de 500 a 40.000.

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindica-
ciones anteriores, caracterizado porque la resina contiene de
un 10 a un 90% en peso de buteno.

20 14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracte-
rizado porque la resina contiene de un 25 a un 50% en peso de
buteno.

15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicacio-
nes anteriores, caracterizado porque el caucho es un caucho sin-
tético.

25 16. Procedimiento según la reivindicación 15, caracte-
rizado porque el caucho es poliisopropeno.

17. Procedimiento según la reivindicación 15 caracte-
rizado porque el caucho es un copolímero de estireno/isopropeno.

18. Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque el caucho de copolímeros de etileno y propileno (EP) o caucho de copolímeros de etileno, propileno y un termonómero que suele ser una diolefina no conjugada (EPDM).

5

19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición contiene de un 20 a un 160% en peso de resina basada en el peso del caucho.

10

20. Procedimiento para la obtención de compuestos de caucho, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 18 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

15

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

SOLER ACEVEDO Y RUDETE
S. A. Filiales L. García Fernández

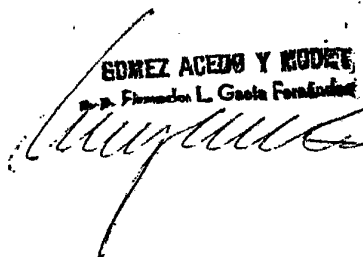
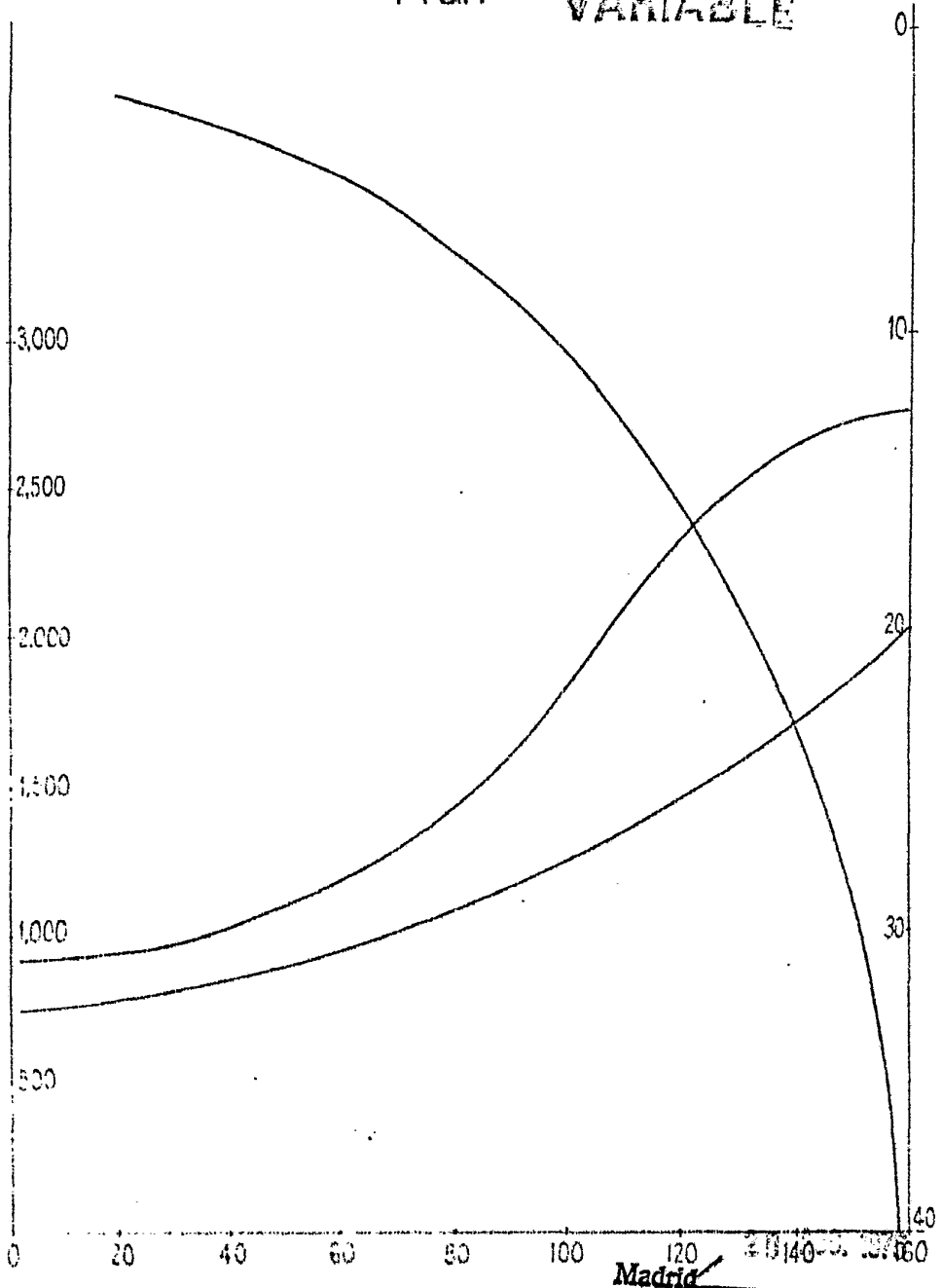


FIG.1 ESCALA VARIABLE



Madrid

GOMEZ ACEBO Y RUBI
C. Elmerdo L. Gasta Ferrández