



288

288039

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por "METODO PARA FACILITAR

LA ELABORACION DE UN POLIBUTADIENO ELASTICO SINTETICO"

a favor de

ASHLAND OIL & REFINING COMPANY

domiciliado en HOUSTON, TEXAS, ESTADOS UNIDOS

PRIORIDAD: de la solicitud de patente estadounidense No. 207.102 del 2 de julio de 1.962

INVENTOR: Carl W. Snow, de nacionalidad estadounidense.



288039

Esta invención se relaciona con la elaboración de polí-
meros elásticos sintéticos. Más particularmente, se relaciona con -
la elaboración de polibutadienos elásticos sintéticos, especialmente
los que presentan un contenido cis-1,4 isómero que comprende una gran
5 proporción de la configuración estérica de sus unidades 1,4 butadiéni-
cas. Más particularmente aún, se relaciona la invención con composi-
ciones vulcanizables que comprenden polibutadienos y negros de car-
bón de elevadas estructuras, y con neumáticos provistos de porciones
de la banda de rodamiento preparadas con tales composiciones.

10 Recientemente, varios polímeros elásticos sintéticos es-
téreo-regulados han alcanzado una fase de desarrollo en la que se --
consideran, y en cierto grado se emplean, como sustitutivos del cau-
cho natural y/o de los polímeros elásticos sintéticos de estireno-
butadieno. Entre los que reciben considerable atención figuran va-
15 rios polibutadienos estéreo-regulares. Aunque los métodos de prepa-
ración de tales polibutadienos pueden diferir algo, los propios po-
límeros son similares, por lo menos en el sentido de que una gran --
proporción de la configuración estérica de las unidades 1,4 butadié-
nicas de cada uno consta del isómero cis-1,4. Según sea el particu-
20 lar polibutadieno estéreo-regular, el contenido de isómero cis-1,4
puede oscilar entre el 40% aproximadamente y hasta un 90% ó más.

Los cauchos polibutadiénicos estéreo-regulados poseen una
excelente resistencia a la abrasión y propiedades histeréticas, así
como buena resistencia a la oxidación y a bajas temperaturas, todas
25 cuyas propiedades son esenciales para un uso satisfactorio en bandas
de rodamiento de neumáticos para automóviles, camiones y otros tipos
de aquéllos. De hecho, los cauchos polibutadiénicos estéreo-regula-
res son superiores en cuanto a resistencia a la abrasión tanto a los
cauchos de estireno-butadieno como al caucho natural y superiores, -
30 en cuanto a histéresis a los cauchos de estireno-butadieno. Sin em-

288039



bargo, estos polímeros estéreo-regulados presentan numerosas y graves inadaptabilidades de elaboración cuando se emplean en el existente equipo fabril. Así, como es bien sabido, son muy deficientes en cuanto a su capacidad de una fácil laminación, particularmente a temperaturas superiores a 110°F, sin que se produzcan abombamientos. También han mostrado deficiencias en cuanto a solidez en estado crudo e incapacidad para un troquelado uniforme con una superficie lisa y con bordes agudos. Además, muestran una falta sustancialmente completa de adherencia, es decir, la propiedad que permite a un polímero adherirse a sí mismo, que es tan esencial en la fabricación de artículos compuestos, tales como neumáticos.

Estas diversas deficiencias pueden vencerse en cierto grado laminando el polímero en presencia de cualquiera de los bien conocidos reblandecedores, aunque cualquier mejora demostrada es marginal a lo sumo. Para disfrutar de las ventajas potenciales ofrecidas por las notables propiedades de los polibutadienos estéreo-regulados, ha sido necesario por consiguiente emplearlos como extensores de otros elastómeros, particularmente el caucho natural y plásmicos elásticos de estireno-butadieno. Aunque se han elaborado con algún éxito mezclas de hasta 75 partes de polibutadieno y 25 partes de caucho natural o estireno-butadieno, se admite generalmente que las mezclas que presentan un contenido de polibutadieno no superior a 50 partes aproximadamente, son las más eficaces para reducir al mínimo las dificultades de elaboración inherentes a los polibutadienos. El inconveniente evidente de este abordamiento de compromiso al problema consiste en que tiene por resultado una pérdida de ventajas atribuibles al polibutadieno, en la medida en que éste último sea sustituido por el otro elastómero.

Por consiguiente, es un objeto principal de esta invención facilitar la elaboración de polibutadienos elásticos sintéticos, par

288039



5 particularmente polibutadienos estéreo-regulares. Otro objeto és el de facilitar la elaboración de polibutadienos sin sacrificar las destacadas propiedades inherentes a tales polibutadienos. Otro objeto es el de facilitar las operaciones de laminado y extrusión al practicarse sobre tales polibutadienos y comunicarles suficiente adherencia de modo que permita su uso en operaciones convencionales de fabricación. Otro objeto es el de proporcionar una composición de caucho vulcanizable que incluya un polibutadieno. Otro objeto es el de proporcionar un neumático provisto de una banda de rodamiento que --

10 incluya un compuesto de caucho sintético vulcanizado conteniendo un polibutadieno. Otro objeto es el de obtener estos fines de manera sencilla y económica y que no requiera equipo adicional de trabajo ni una mayor supervisión del personal.

15 De acuerdo con esta invención, estos objetos han sido -- satisfechos de una manera particularmente efectiva. En general, el método de esta invención incluye la incorporación en un polibutadieno sin mezclar con ningún otro elastómero, de un negro de carbón del -- grado de finura de los negros de hornos de refuerzo y con un elevado nivel estructural considerablemente superior al de los negros de hornos reforzadores hasta ahora disponibles, a los que comúnmente se hace referencia por negros de horno de refuerzo standards. Esta mezcla así obtenida es de una manipulación excepcionalmente buena en el equipo convencional de laminación, al tiempo que la masa laminada puede someterse a operaciones de extrusión con resultados hasta ahora inalcanzables. Además, la masa laminada posee la propiedad de adherencia en grado tal que le hace susceptible de normales operaciones de fabricación.

20

25

30 Por el término "estructura" tal como se usa a lo largo de la descripción y reivindicaciones presentes, se entiende el grado del fenómeno en virtud del cual las partículas de negro de carbón se aso



288039

5 cian o agrupan formando unidades a modo de cadenas o barras de varia-
bles longitudes y configuraciones geométricas. Tales formaciones pue-
den producirse en virtud de la unión física de numerosas partículas y/
o en virtud de las fuerzas de atracción entre las partículas. En el
10 primer caso, un negro de carbón de estructura mínima o baja va acom-
pañado de un mínimo de unión física o emparejamiento de partículas --
con una sustancial proporción de las partículas disgregadamente sepa-
radas unas de otras. Al aumentar el grado de estructura, se evidencia
un incremento en el número de unidades de negro de carbón en forma de
15 barras, así como un incremento en la longitud de tales unidades. En
el segundo caso, resulta una estructura mínima o baja cuando las fuer-
zas de atracción entre las partículas de negro de carbón disminuyen
de magnitud por debajo del punto de interferencia. Al aumentar estas
fuerzas de atracción, el grado de estructura aumenta como resultado
de las interferencias entre las partículas.

20 La estructura del negro de carbón puede observarse bajo -
un microscópio electrónico, si bien las diferencias menores en dicha
estructura sólo puede observarlas un operario adiestrado y experto.
Sin embargo, la estructura se manifiesta de una serie de maneras, ene-
tre ellas, la relación entre la estructura y la absorción de aceite,
25 Así, al aumentar el grado de la estructura del negro de carbón, aumen-
ta correspondientemente la capacidad de absorción de aceite. De este
fenómeno ha derivado la prueba de absorción de aceite para medir el
grado de estructura. En general, esta prueba incluye la adición in-
crementada de un aceite de linaza corriente a una cantidad pesada de
negro mientras se trabaja la mezcla con una espátula. Se continúa la
adición de aceite hasta que la mezcla alcanza una consistencia prede-
terminada, que constituye el punto final. La cantidad de aceite por
30 cantidad de negro es el factor de absorción de aceite y se mide ordi-
nariamente en ml./gramo, ml/100 gramos o galones/100 libras. Aun--



288039

que el procedimiento de mezclado y la determinación del punto final pueden variar con cada individuo que realice la prueba con correspondientes variaciones en el factor de absorción del aceite, no obstante, la prueba es susceptible de una razonable reproducción cuando sea practicada por el mismo individuo y es aceptada por la industria como medio para medir las características estructurales relativas de diferentes negros de carbón.

Se ha sugerido que como los negros de carbón son clasificados en grados según sus grados de finura, cada grado, sobre la base de su área superficial y absorción de aceite, puede clasificarse generalmente en las categorías o niveles de estructuras normal, elevada y baja. (Véase "Rubber Age", Vol. 89, No. 2, pp. 269-282). Considerados como negros de estructura normal, figuran, entre otros, los negros channel y el negro de horno de superabrasión. Como negros de estructura elevada se consideran, entre otros, el negro de horno de superabrasión intermedia y el negro de horno de abrasión elevada. Como negros de estructura baja se consideran los negros térmicos. Como los grados que interesan a propósito de la presente invención son los negros de horno reforzadores, es decir, los de abrasión elevada, superabrasión intermedia y superabrasión en particular, la siguiente descripción se limitará a esos grados y las ulteriores referencias a los negros de horno reforzadores se entenderán extendidas a esos tres grados.

Existen varios métodos para medir el área superficial de los negros de carbón, de los cuales el más preciso es probablemente por medio del microscopio electrónico. Mediante observación al microscopio electrónico, se han medido los órdenes de finura de los grados de negros de abrasión elevada, superabrasión intermedia y superabrasión de 87,5 - 112,5 metros cuadrados/gramo, 112,5 - 137,5 metros cuadrados/gramo y 137,5 - 162,5 metros cuadrados/gramo, respectivamente, o abar

288039



cando el nivel general de 85 a 165 metros cuadrados (gramo, aproximadamente. Como se ha indicado anteriormente, los resultados de las pruebas de absorción de aceite, como medida de la estructura, pueden variar considerablemente, dependiendo en gran medida de la persona que realice la prueba. No obstante, la prueba establece que para negros comprendidos dentro de los anteriores niveles de finura, cuando son producidos por el proceso convencional de negro de horno de combustión incompleta practicado en ausencia de toda modificación en el mismo destinada específicamente a influir en la estructura, los factores de absorción de aceite serán de los órdenes aproximados de 105-125 ml/100 gramos, 115-135 ml/100 gramos y 125-145 ml/100 gramos, respectivamente para los de abrasión elevada, superabrasión intermedia y superabrasión. Aunque los resultados de cualquier prueba determinada pueden quedar fuera de esos valores, la medida en que ello ocurra no será tan grande como para que tales valores carezcan de sentido. Estos factores de absorción de aceite se consideran pues como standards y cualquier referencia a lo largo de esta descripción y reivindicaciones a grados de negro de carbón de abrasión elevada, superabrasión intermedia y superabrasión, se entenderá aplicada a los grados que poseen generalmente esos factores de absorción de aceite.

En la técnica del caucho, la propiedad de módulo se define como la fuerza por unidad de área transversal original requerida para estirar una muestra de caucho hasta un alargamiento standard. Se emplea como medida del efecto reforzador de los ingredientes de los compuestos de caucho. Por consiguiente, una vez que se ha establecido un procedimiento de prueba standard usando una formulación standard de prueba, es posible determinar el efecto que la variación de un ingrediente determinado, por ejemplo el negro de carbón, tiene sobre la propiedad de módulo. Además es un hecho reconocido y aceptado en el arte que el valor de módulo de una determinada muestra de caucho en la



288039

que el negro de carbón ha sido variado respecto al tipo standard, en comparación con el valor del módulo de éste último, es una medida de la estructura del negro de carbón empleado en la particular muestra de caucho. Así, es bien sabido que el valor del módulo de un negro de carbón dentro de un determinado nivel de finura variará directamente en general, con su valor estructural, es decir, cuanto mayor sea el módulo, mayor será el grado de la estructura. Como la prueba de absorción de aceite como medida de la estructura es difícil de reproducir invariablemente con precisión, y como la prueba para el módulo se halla fácilmente sujeta a una reproducción precisa e invariable aun cuando se lleva a cabo en diferentes laboratorios por diferentes operarios, se confía en la propiedad del módulo y se acepta en el arte como medida de la propiedad estructural. Por esta misma razón, se confía en ella a lo largo de esta descripción y reivindicaciones como medida de la estructura.

Siempre que a lo largo de esta descripción y reivindicaciones se expresan valores de módulo para el negro de carbón, tales valores han sido obtenidos mediante el uso del método de ensayo ASTM D-1522-60T, a menos que claramente se indique lo contrario. Este método de ensayo para determinar las propiedades del negro de carbón se practica sobre el caucho natural usando como control del negro de carbón el "negro de referencia industrial nº 1". El módulo de un determinado negro de carbón se determina sobre una muestra de caucho conteniendo dicho negro de carbón que ha sido curada durante 30 minutos.

El módulo se expresa como una variación en libras por pulgada cuadrada a un alargamiento del 300% respecto al módulo del negro de referencia industrial nº 1 determinado sobre la muestra de caucho que lo contiene. Por este método de ensayo, los negros de carbón dentro de los valores de finura de los grados de abrasión elevada, superabrasión intermedia y superabrasión de negros de horno reforzadores y que tienen



288039

5 en general los factores de absorción de aceite standards a que antes se aludió, tendrán valores de módulo comprendidos entre -150 y +350 libras por pulgada cuadrada, -300 á +200 libras por pulgada cuadrada y -375 a +125 libras por pulgada cuadrada, respectivamente, en comparación con el control de negro de referencia industrial nº 1. Estos valores definen pues a los negros de horno de abrasión elevada, de superabrasión intermedia y superabrasión en términos de valores de módulo.

10 Como la estructura del negro de carbón es una de las diversas características que se combinan para dar a los negros de carbón un carácter único en el campo de los materiales sólidos desmenuzados, se ha desarrollado un considerable esfuerzo para tratar de modificar la estructura de cualquier grado determinado de negro de carbón, particularmente aquéllos grados con los que se relaciona la invención.

15 En consecuencia, es sabido ahora que la desintegración mecánica, como por efecto del molino de bolas o medio similar, a la que se hace referencia por atrición, de un grado particular de negro de carbón, tiene por resultado una disminución de su estructura (patente estadounidense No. 3.024.092). Se ha descubierto también recientemente que puede

20 emplearse cualquiera de varias técnicas, cuando se aplica al proceso de horno de combustión incompleta, para controlar la estructura a diversos niveles de finura, pero sólo en la medida en que la estructura puede reducirse por debajo de los valores normales o standard (patentes estadounidenses Nos. 3.010.794 y 3.010.795). Así, ha resultado

25 posible, mediante el control del proceso de horno de combustión incompleta, producir negros de carbón dentro de los valores de finura de los grados de negro de horno de abrasión elevada, superabrasión intermedia y superabrasión, dotados de niveles estructurales equivalentes e incluso inferiores al de los negros channel. Sin embargo, hasta hace poco todos esos esfuerzos no sólo parecen haberse dirigido

30

288039



5 simplemente a la producción de una estructura inferior, sino que de hecho los procesos resultantes se limitan a ello. Sin embargo, se ha descubierto ahora que el proceso de horno de combustión incompleta puede modificarse, no sólo para disminuir la estructura a un particular nivel de finura, sino también para elevarla. Es con el uso de negros de horno reforzadores de un nivel estructural considerablemente más elevado que el de los negros de horno reforzadores standard, con lo que se relaciona esta invención.

10 Como se ha descrito anteriormente, los polibutadienos —
elásticos sintéticos estereo-regulados que presentan contenidos isómeros cis-1,4 ofrecen numerosas y graves dificultades de elaboración, que hasta ahora se ha reducido al mínimo sólo mezclando el polímero con caucho natural o caucho de estireno-butadieno. Por "elaboración" tal como aquí se usa, se entiende el sentido convencional de la expresión usada en el arte para designar tales manipulaciones físicas de un material de caucho como el mezclado o laminado, extrusión, fabricación y similares. De acuerdo con esta invención, se ha descubierto ahora que cualquiera de los negros de horno reforzadores de elevada estructura antes descritos, cuando se incorpora en un cis-1,4 polibutadieno, permite la elaboración del polímero con una facilidad hasta ahora no conseguida. Además, esta fácil elaboración puede realizarse sobre un polibutadieno 100%, es decir, sobre un polibutadieno elaborado con completa ausencia de mezclado con cualquier otro caucho. Aunque se ha observado generalmente en el arte que al elevarse la estructura del negro de carbón cabe esperar una mejora en las condiciones de elaboración de un material de caucho, los resultados grandemente perfeccionados obtenidos por el presente proceso rebasan con mucho tales —
25 previsiones. La incorporación en el cis-1,4, polibutadieno de negros de horno reforzadores de estructura standard situada en los límites —
30 superiores de valores normales, ha sido practicada con cierta mejora

288039



5 en las características de elaboración del polibutadieno. Sin embargo, cualquiera de tales mejoras ha sido de naturaleza menor y de ninguna significación práctica, puesto que, a fin de elaborar tales polímeros en equipo fabril convencional usando dichos negros, es todavía necesario mezclar el polímero con otros cauchos. En vista de este conocimiento, por consiguiente, la facilidad con que el polibutadieno puede elaborarse de acuerdo con el proceso de esta invención - mediante el uso de los negros de horno reforzadores de elevada estructura aquí descritos, resulta completamente inesperada e inanticipada.

10 No sólo puede practicarse fácilmente la elaboración en equipo fabril convencional, sino que además puede efectuarse en ausencia de mezclado, sin abombamientos de laminación y con buena dispersión de los pigmentos para obtener un producto dotado de excelente resistencia - en estado crudo y de excelentes propiedades para la extrusión y de adherencia.

15

De acuerdo con esta invención, se ha observado que las ventajas antes descritas pueden obtenerse fácilmente empleando grados de negro de carbón de horno de abrasión elevada, de superabrasión intermedia y de superabrasión, cuyas características estructurales - están representadas por unos mínimos factores de absorción de aceite, de 140 ml/100 gramos, 150 ml/100 gramos y 165 ml/100 gramos, aproximada y respectivamente. Pueden emplearse negros de estructura considerablemente más elevada, pero no se obtienen necesariamente unas características superiores de elaboración correspondientes de los polibutadienos en los que se incorpora el negro. De acuerdo con esta invención, se ha observado que aunque los negros de horno de abrasión elevada, de superabrasión intermedia y de superabrasión que tienen características estructurales mayores que las representadas por factores de absorción de aceite de 160 ml/100 gramos, 170 ml/100 gramos y 185 ml/100 gramos, aproximada y respectivamente, pueden emplearse

20

25

30



288039

con completo éxito, los valores óptimos de los factores de absorción de aceite para esos tres grados de negro son de 140-160 ml/100 gramos 150-170 ml/100 gramos y 165-185 ml/100 gramos.

5 En términos de valores modulares, por medio de los cuales les pueden caracterizarse más precisamente esos negros de carbón y - por medio de los cuales puede establecerse más específicamente el ámbito de la invención, los grados de negro de carbón de horno de abrasión elevada, de superabrasión intermedia y de superabrasión empleados en el proceso de esta invención tienen mínimas variaciones de módulo respecto al negro de control de referencia industrial nº 1, o - aproximadamente de +450 libras por pulgada cuadrada (lpc), +275 lpc, y +175 lpc, respectivamente, determinándose todos los valores modulares por el método ASTM D-1522-60T. Estas variaciones pueden alcanzar valores considerablemente superiores a los mínimos especificados, si bien no se deduce necesariamente que se observe una mejora correspondientemente proporcionada en las características de elaboración del polibutadieno. Aunque puede emplearse en el proceso de esta invención con éxito cualquier negro de horno de abrasión elevada, de superabrasión intermedia o de superabrasión que tenga un valor modular - sustancialmente equivalente o mayor que los mínimos antes especificados, los valores preferidos y óptimos de módulos para esos tres grados de negro son los de +550 a +950 lpc, +400 a +775 lpc, y +300 a +675 lpc, respectivamente.

25 La cantidad de negro incorporada en el caucho de acuerdo con esta invención es, en general, similar a la incorporada cuando se usan negros standard de similar finura, es decir, de 60 a 80 partes aproximadamente de negro por 100 partes de caucho, ordinariamente - unas 70 partes por 100. Una ventaja particularmente interesante de esta invención a este respecto es la de que cuando se emplea un negro de elevada estructura en caucho estéreo-regulado al 100%, el resultan

288039



5 te caucho exhibe sorprendentemente una superior dureza Shore que un
caucho estéreo-regulado al que se ha añadido una cantidad equivalen
te de un negro standard de similar finura. En consecuencia, la can
tidad de aceite de elaboración convencionalmente empleado puede in
crementarse grandemente, de acuerdo con el proceso de esta inven-
ción, mientras se mantienen las mismas características físicas del
material curado. Se ha observado que los negros de carbón empleados
en el presente proceso pueden tolerar hasta 33-1/3% más de aceite -
de elaboración o reblandecedor que los negros de carbón standard de
10 análoga finura. Por ejemplo, en tanto que 75 partes de negro de -
horno de abrasión elevada standard por 100 partes de polímero pue-
den tolerar un máximo de 37,5 partes de un reblandecedor, 75 partes
de un negro de carbón de horno de abrasión elevada de acuerdo con -
esta invención por 100 partes de polímero pueden tolerar 50 partes
15 de reblandecedor. La economía que puede conseguirse y disfrutarse
por este detalle es evidente.

20 Tal como se emplea aquí, la expresión "aceite de elabo-
ración" o "reblandecedor" se entiende referida a aquellos materiales
que actúan a manera de lubricantes intermoleculares y se hace refe-
rencia a ellos por "reblandecedores físicos" en contraste con los -
plastificadores o peptizadores químicamente activos. Una amplia va
riedad de materiales que actúan de esta manera son comercialmente -
obtenibles en la industria del caucho. Muchos de ellos son de natu
raleza propietaria cuyas composiciones no se especifican a veces -
25 con claridad. Sin embargo, tales reblandecedores físicos pueden cla
sificarse útilmente de acuerdo con sus orígenes. Así, los reblande
cedores físicos pueden clasificarse ampliamente como derivados del
petróleo, tales como los aceites nafténicos, aromáticos y altamente
aromáticos, resinas, ceras, asfaltos y similares; derivados del pi
no, tales como el alquitrán, brea, resina, etc.; productos alquitra



288039

nosos del carbón, tales como los aceites alquitranosos del mismo, --
 brea, resinas y similares; y grasas y aceites naturales, tales como
 los aceites vegetales, ácidos grasos y similares; así como varios --
 compuestos orgánicos sintéticos. Estas clases de reblandecedores son
 bien conocidas en el arte y algunos de determinadas clases han obte-
 nido una amplia aceptación comercial. Entre ellos figuran los deri-
 vados del petróleo, anteriormente mencionados, clasificados como acei-
 tes "nafténicos", "aromáticos" y "altamente aromáticos" y que compen-
 den predominantemente las porciones altamente resinosas de los des-
 tilados de petróleo de elevada ebullición de los que se ha extraído -
 grandemente el contenido parafínico. Las especificaciones sobre gra-
 vedad y viscosidad de tales aceites fueron establecidas en el Progra-
 ma Estatal de Cauchos Sintéticos como sigue:

	<u>Nafténicos</u>	<u>Aromáticos</u>	<u>Altamente aromat.</u>
Gravedad específica 60°F/60°F	0,935-0,965	0,965-0,995	0,965-1,050
Viscosidad 595 a 210°F	100 máx.	100 máx.	300 máx.

Ejemplos representativos de materiales somercialmente obtenibles y re-
 gularmente empleados por la industria del caucho como reblandecedores
 físicos y que entran dentro de estas tres clases, pueden encontrarse
 en la patente estadounidense No. 2.964.083.

Aunque el método de esta invención ha sido particularmen-
 te descrito con relación a polibutadienos en solución que son únicos
 en el sentido de que poseen un elevado contenido de isómero cis-1,4,
 puede ponerse también en práctica con igual éxito en polibutadienos
 en emulsión, particularmente los preparados a 41°F, que no están cis-
 ni trans-orientados ni son mezclas, sinó más bien cadenas polibuta-
 diénicas de orientación irregular. También puede practicarse, natu-
 ralmente, sobre mezclas de los cauchos estéreo-regulares con cauchos
 naturales o de estireno-butadieno, obteniéndose unas perfeccionadas
 características de elaboración, incluso superiores a las obtenidas -



con las mezclas.

288039

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la invención. Todas las partes son en peso salvo indicación en contrario. - En estos ejemplos, los polímeros son observados durante el tratamiento en cuanto a su capacidad la laminación, es decir la posibilidad - de laminarlos fácilmente sin abombamientos y sin excesiva adherencia. Además, los polímeros laminados son observados en cuanto a su propiedad de adherencia, es decir aquella característica que hace que un polímero se adhiera a sí mismo, que es tan esencial en la fabricación de artículos compuestos tales como neumáticos. Los polímeros laminados son también observados en cuanto a su capacidad de extrusión, es decir la capacidad de troquelado uniforme con una superficie lisa y con bordes agudos.

Los factores de absorción de aceite en los siguientes ejemplos son determinados por el siguiente procedimiento: a 1 gramo de negro pulverizado colocado en una plancha de vidrio liso se añaden 3 gotas de aceite de linaza standard con una bureta de 5 ml., -- trabajándose luego el aceite con el negro mediante una espátula. Se repite este procedimiento hasta que la mezcla se lamina en una bola y se mantiene unida. Luego se añade aceite, 1 gota cada vez, seguido de intenso removido con la espátula, hasta que la mezcla, aplicada sobre la plancha de vidrio con una presión moderadamente intensa sobre la espátula, es capaz de producir una untura lisa ininterrumpida en el centro y sin desflecar en los bordes. Cuando ocurre esto, se ha alcanzado el punto final. El factor de absorción de aceite se determina multiplicando el número de mililitros requeridos para alcanzar el punto final por 100.

Ejemplo 1

Se cargan 100 partes de un polibutadieno estéreo-regular comercialmente obtenible, conteniendo un 95% de isómero cis-1,4 y de

288039



una viscosidad Mooney de 40 ML-4 aproximadamente, en una mezcladora Banbury y se bate durante un minuto. Luego se añaden los siguientes ingredientes a la Banbury:

<u>Ingrediente</u>	<u>Partes</u>
Oxido de zinc	5
Acido esteárico	1
Antioxidante	1
Acelerador	1,25
Negro de carbón	60

5

10

15

20

25

30

El negro de carbón es del orden de finura del negro de horno de abrasión elevada y tiene un factor de absorción de aceite de 142 ml/100 gramos y un valor modular de variación de 4560 lpc respecto al del negro de referencia industrial nº 1, determinado por el método ASTM D-1522-60T. La resultante carga se bate luego hasta que la temperatura es de 250°F, en cuyo punto se añaden 30 partes de un aceite de elaboración altamente aromático. Se continúa el batido hasta que la temperatura alcanza el valor de 320-340°F, en cuyo punto se completa el mezclado. Luego se vuelca la carga, se lamina en un laminador --abierto, se devuelve fría a la Banbury con 1-3/4 partes de azufre y se mezcla más hasta una temperatura de 225°F. Luego se vuelca la --carga y se lamina de nuevo en una laminadora abierta. El comportamiento en la laminación del material es excelente. Se amontona bien y no exhibe prácticamente ningún abombamiento. Al troquelarse, el -material pasa bien al troquelador y la extrusión es lisa con bordes agudos e ininterrumpidos y con poca dilatación de troquelado. Muestra una excelente adherencia, particularmente a temperaturas superiores a la ambiente. En contraste, el mismo polibutadieno mezclado de igual manera con 60 partes de un negro de carbón de estructura standard del orden de finura del negro de horno de abrasión elevada, teniendo un factor de absorción de aceite de 110 ml/100 gramos y un va



288039

lor modular de +100 lpc de variación respecto al del negro de referen-
cia industrial nº 1, determinado por el método ASTM-D-1522-60T, mues-
tra muy mal comportamiento en el laminado. Se amontona deficiente-
mente y se abomba excesivamente. Al troquelarse, el material no en-
tra bien en el troquel. El producto troquelado es basto, con bordes
5 rotos y la extrusión va acompañada de una considerable dilatación de
troquelado. El material se halla sustancialmente exento de adheren-
cia incluso a temperaturas superiores a la ambiente.

Ejemplo 2

10 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, con la excepción
de que el negro de carbón dentro del orden de finura del negro de hor-
no de abrasión elevada, de un factor de absorción de aceite de 142 -
ml/100 gramos, es sustituido por la misma cantidad de negro de carbón
con el mismo grado de finura y de un factor de absorción de aceite -
15 de 155 ml/100 gramos y un valor modular de una variación de +850 lpc
respecto al del negro de referencia industrial nº 1, determinado por
el método ASTM-D-1522-60T. Se experimentan similares mejores en la
elaboración y en la adherencia en el material.

Ejemplo 3

20 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, con la excepción
de que el negro de carbón según esta invención y el aceite de elabo-
ración se usan en cantidades que den unas relaciones entre el negro
de carbón y el aceite de 52/20, 75/42,5 y 90/55. En cada caso se --
demuestra una facilidad análoga en la elaboración del material.

Ejemplo 4

25 Cuando se repite el procedimiento del Ejemplo 1 usando ne-
gros de carbón dentro del orden de finura del negro de horno de super-
abrasión intermedia, uno de los cuales tiene un factor de absorción
de aceite de acuerdo con esta invención de 160 ml/100 gramos y un mó-
dulo de +500 lpc, y el otro un factor de absorción de aceite standard
30

288039



de 130 ml/100 gramos y un valor modular de -250 lpc, ambos valores modulares siendo variaciones respecto al del negro de referencia industrial nº 1, determinados por el método ASTM D-1522-60T, se advierte una mejora similar en la elaboración y en las propiedades de adherencia.

Ejemplo 5

Se repite el procedimiento del Ejemplo 4 empleando un negro de carbón de acuerdo con esta invención dentro del orden de finura del negro de horno de superabrasión intermedia y que tiene un factor de absorción de aceite de 170 ml/100 gramos y un valor modular de +700 lpc de variación respecto al del negro de referencia industrial nº 1, determinado por el método ASTM D-1522-60T. Se obtiene de nuevo un material dotado de unas excelentes propiedades de fusión, extrusión y adherencia.

Ejemplo 6

Cuando se repite el procedimiento del Ejemplo 1 usando dos negros de carbón dentro del orden de finura del negro de horno de superabrasión, uno de los cuales tiene un factor de absorción de aceite de acuerdo con esta invención de 178 ml/100 gramos y un valor modular de +450 lpc, y el otro un factor de absorción de aceite standard de 135 ml/100 gramos y un valor modular de -125 lpc, siendo ambos valores modulares variaciones del correspondiente al negro de referencia industrial nº 1, determinado por el método ASTM D-1522-60T, se observa una mejora similar en las propiedades.

Ejemplo 7

Se repite el procedimiento del Ejemplo 6 empleando un negro de carbón de acuerdo con esta invención dentro del orden de finura del negro de horno de superabrasión y un factor de absorción de aceite de 185 ml/100 gramos y un valor modular de +650 lpc de variación respecto al del negro de referencia industrial nº 1, determina



288039

do por el método ASTM D-1522-60T. El material muestra de nuevo unas excelentes propiedades de fusión, extrusión y adherencia.

Ejemplo 8

5 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, con la excepción de que se emplea un polibutadieno estéreo-regular comercialmente obtenible, de un contenido isómero cis-1,4 del 40%. Se obtienen mejoras similares en las propiedades de elaboración y adherencia del material.

Ejemplo 9

10 Cuando se varía el procedimiento del Ejemplo 8 de acuerdo con las modificaciones de los Ejemplos 2 a 7, se observan mejoras similares.

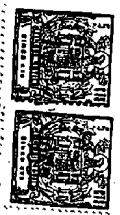
15 Para ilustrar la ventaja de esta invención que permite el uso de hasta 33-1/2% más de aceite de elaboración en peso por parte de negro de carbón dotado de las propiedades estructurales de esta invención, respecto al que puede usarse con propiedades físicas standard, se ofrece el siguiente ejemplo.

Ejemplo 10

20 Se repite el procedimiento del ejemplo 1 tres veces separadas bajo idénticas condiciones, excepto los detalles que se indican en la Tabla I. Luego se prueban las propiedades físicas de los productos curados, mostrándose los resultados en la Tabla I.

288039

TABLA I



Prueba No.	Factor acetite (ml/100 g.)	Var. mod. respecto negro Tol. Ind. 10%	Partes negro	Partes acetite	Datos tensiles a 80 minutos curado 280°F			
					Tensil (Lpo)	Mod. 300% (Lpo)	Alarga- miento (%)	Dureza Shore a los 80 minutos
1	110	+ 100	60	20	2,000	900	535	59
2	142	+ 560	60	20	2,380	1,580	425	63
3	142	+ 560	60	30	2,100	1,190	500	59

En ASTM D-1522-60F (1po).

4

10

15

20

288039



Los datos de la Tabla I ilustran claramente que el negro de elevada estructura empleado de acuerdo con esta invención permite el uso de un aceite de elaboración en una cantidad del $33\frac{1}{3}\%$ mayor por parte de negro de carbón respecto a la empleada con un negro de estructura standard del mismo orden de finura, obteniéndose al mismo tiempo sustancialmente las mismas propiedades físicas en el producto curado.

Ejemplo 11

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 con la excepción de que el polibutadieno en ambos casos es mezclado durante su mezcla con caucho natural para dar una relación entre polibutadieno y caucho natural de 87,5/12,5. El material mezclado con el negro de carbón de esta invención muestra análogas mejoras en las propiedades de elaboración y adherencia a las del Ejemplo 1, en comparación con el material mezclado con el negro de estructura standard del mismo orden de finura.

Ejemplo 12

Se repite el procedimiento del Ejemplo 11, con la excepción de que el caucho natural es sustituido por caucho de estireno-butadieno. Se observan análogas mejoras.

Ejemplo 13

Las dos composiciones del Ejemplo 1 son curadas en forma de bandas de rodamiento separadas sobre neumáticos, probándose éstos en carretera recorriendo 7.200 millas a 60 millas por hora, y usando neumáticos de tres secciones. La banda de rodamiento producida con la composición preparada según el proceso de esta invención muestra una superioridad del 20 al 25% en cuanto a su resistencia al desgaste en carretera cuando se compara con la banda de rodamiento producida con una composición preparada con un negro de carbón de horno de abrasión elevada de estructura standard.

288039



Ejemplo 14

5 Cuando se producen bandas de rodamiento de neumáticos con las composiciones de los Ejemplos 11 y 12, las bandas producidas con las composiciones según el proceso de esta invención muestran superior resistencia al desgaste en carretera, en comparación con las bandas producidas con composiciones preparadas con un negro de carbón de horno de abrasión elevada de estructura standard.

REIVINDICACIONES

10 EN RESUMEN: La presente Patente de Invención que se solicita, deberá recaer sobre las siguientes reivindicaciones:

15 1. Método para facilitar la elaboración de un polibutadieno elástico sintético, que comprende la incorporación en aquél de un grado de negro de carbón dentro del orden de finura de los negros de horno reforzadores, teniendo dicho negro de carbón una característica estructural superior a la estructura standard para dicho grado, y la elaboración de la mezcla resultante.

20 2. Método para facilitar la elaboración de un polibutadieno elástico sintético, que comprende la incorporación en aquél de un negro de carbón dentro del nivel de finura de los grados de negros de horno de refuerzo de abrasión elevada, de superabrasión intermedia y de superabrasión, teniendo dichos grados unas características estructurales representadas por los factores de absorción de aceite de, por lo menos, 140, 150 y 165 ml. de aceite por 100 gramos de negro, aproximada y respectivamente, y la elaboración de la resultante mezcla.

25 3. Método según la reivindicación 2, en el que dicho grado de negro de horno de abrasión elevada tiene un factor de absorción de aceite de 140-160 ml. de aceite por 100 gramos de negro aproximadamente.

30 4. Método según la reivindicación 2, en el que dicho grado de negro de horno de superabrasión intermedia tiene un factor -

288039



de absorción de aceite de 150-170 ml. de aceite por 100 gramos de negro, aproximadamente.

5 5. Método según la reivindicación 2, en el que dicho grado de negro de horno de superabrasión tiene un factor de absorción de aceite aproximadamente de 165-185 ml. de aceite por 100 gramos de negro.

10 6. Método para facilitar la elaboración de un polibutadieno elástico sintético que comprende la incorporación en aquél de un negro de carbón dentro del orden de finura de los grados de negros de horno reforzadores de abrasión elevada, de superabrasión intermedia y de superabrasión, cuyos grados tienen características estructurales representadas por los valores modulares de, por lo menos, +450 lpc, +275 lpc y +175 lpc de variaciones, respectivamente, sobre el del negro de referencia industrial nº 1, determinados por el método ASTM D-1522-60T.

15 7. Método según la reivindicación 6, en el que dicho grado de negro de horno de abrasión elevada tiene un valor modular de una variación de +550 lpc a +950 lpc respecto al del negro de referencia industrial nº 1, determinado por el método ASTM D-1522-60T.

20 8. Método según la reivindicación 6, en el que dicho grado de negro de horno de superabrasión intermedia tiene un valor modular de una variación de +400 lpc a +775 lpc respecto al del carbón de referencia industrial nº 1, determinado por el método ASTM D 1522-60T.

25 9. Método según la reivindicación 6, en el que dicho grado de negro de horno de superabrasión tienen un valor modular de una variación de +330 lpc a +675 lpc respecto al del negro de referencia industrial nº 1, determinado por el método ASTM D-1522-60T.

30 10. Método según la reivindicación 6, en el que el polibutadieno elástico sintético es un polímero estereo-regular de un

288039

- 24 -



contenido isómero cis-1,4 que comprende por lo menos un 40% aproximadamente de la configuración estérica de sus unidades 1,4 butadiónicas.

11. Método según la reivindicación 10, en el que el polibutadieno se mezcla con un miembro seleccionado de la clase consistente en polímero elástico sintético de estireno-butadieno y caucho natural.

12. Método según la reivindicación 11, en el que el miembro es un polímero elástico sintético de estireno-butadieno.

13. Método según la reivindicación 11, en el que el miembro es caucho natural.

14. Por último se reivindica como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita, por "METODO PARA FACILITAR LA ELABORACION DE UN POLIBUTADIENO ELÁSTICO SINTÉTICO".

Todo tal y conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria Descriptiva que consta de veinticuatro páginas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 de Mayo de 1.963

ALFONSO UNGRIA

P.P.