



7 Min.

308175

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de:

D. FERMIN SANTOS FERNANDEZ, de nacionalidad española, residente en Bilbao, Gran Vía, 19-21, por:

"PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE CALCIO ACTIVADO PARA EL REFUERZO DE CAUCHO BUTADIENO ESTIRENO".

- - - - -

Memoria descriptiva

La presente Patente de Invención se solicita al amparo del derecho que se reconoce en el artículo 45 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial y se refiere a un procedimiento para la obtención de carbonato de calcio activado para el refuerzo de caucho butadieno estireno.

5

Tanto la sílice como el carbonato de calcio precipitado son muy conocidos y utilizados como cargas blancas típicas para el caucho butadieno estireno, pero ambos presentan algu

308175

7 MAY



nos inconvenientes que limitan sus aplicaciones prácticas.

10 En lo que respecta a la sílice, no conviene al caucho natural por causa de que su trabajo es dificultoso, además de los inconvenientes que se derivan de su elevado precio.

 En cuanto al carbonato de calcio puede ser utilizado con el caucho natural, pero no con el caucho butadieno estireno.

15 La presente invención tiene por objeto la obtención de un carbonato de calcio activado para el refuerzo del caucho butadieno estireno. Se ha utilizado para su logro un método simple, que consiste en precipitar simultáneamente el carbonato de calcio y ciertos agentes activos, por introducción de gas carbónico
20 en una solución de hidróxido de calcio en presencia del activador.

 Los agentes activos utilizados poseen dos grupos funcionales: el uno, apto para reaccionar con el carbonato de calcio, el otro con la molécula de caucho o el agente vulcanizante, y
25 están integrados en los cuatro tipos diferentes que se relacionan a continuación:

 1º.- Un agente activo del caucho butadieno estireno al ácido tioglicólico, obtenido por reacción del ácido tioglicólico con el caucho butadieno estireno en fase de látex.

30 Se supone que el ácido tioglicólico puede actuar como agente de unión entre el caucho y la carga, ya que los grupos SH y carboxilato son respectivamente reactivos hacia el caucho butadieno estireno y hacia el ión cálcico.

 El carbonato de calcio se prepara por introducción de gas carbónico en la solución de hidróxido de calcio en presencia de
35 éste agente activo.

 2º. Compuestos orgánicos bifuncionales solubles en el agua, por ejemplo ácidos amino o hidroxycarbónicos.



40 Son susceptibles de realizar la unión con la molécula de
caucho, puesto que una amina es muy a menudo un acelerador de
vulcanización y puesto que el grupo hidroxilo tiene una afinidad
con el caucho butadieno estireno, probablemente debido a
su aptitud de unirse con el grupo fenilo del caucho butadieno
estireno, por su enlace hidrógeno del tipo pi.

45 3^a.- Carbonato de calcio modificado por bloqueo con sulfuro
de calcio, fácilmente obtenido por adición de mono o polisulfuro
de sodio, de hidrógeno sulfurado o de azufre molecular en una
solución acuosa de hidróxido de calcio, con calefacción ulterior
si es necesario.

50 Contiene una determinada cantidad de sulfuro, que es controlable
y que puede permitir la unión con el caucho butadieno
estireno en el curso de la vulcanización.

55 4^a.- Ácidos grasos de doble enlace, por ejemplo, ácidos maleico,
crotonico o sórbico, capaces de asegurar el enlace con la
molécula de caucho, ya que se emplea como agente vulcanizante
un producto de doble enlace, como el ácido maleico, el trialil-
cianurato y la dimaleimida.

60 El carbonato de calcio activado, que posee estos dobles enlaces,
se prepara por introducción de gas carbónico en la solución de
hidróxido de calcio, en presencia de un ácido graso insaturado.

A continuación se describe el procedimiento de preparación
del carbonato de calcio activado con arreglo a cada uno de los
cuatro tipos establecidos.

65 1^a.- Carbonato de calcio activado mediante un agente activo
del caucho butadieno estireno.

Para la preparación del agente activo del caucho butadieno
estireno con el ácido tioglicólico se vierten agitando 30 ml. de



70 solución acuosa que contienen 3 grs. de ácido tioglicólico en 30 grs. de látex de caucho butadieno estireno diluidos en 30 ml. de agua que contienen 2,5 grs. de Laurilato de Sodio. Después de añadir tetrametileno pentamina se deja la mezcla en reposo durante una noche.

75 Esta mezcla se presenta todavía como una emulsión de látex y puede ser utilizada, sin otro tratamiento, en las operaciones siguientes.

80 La preparación del carbonato de calcio activado se realiza en una suspensión acuosa de hidróxido de calcio (100 grs. del óxido de calcio y 500 ml. de agua), vertiendo gota a gota a la temperatura ambiente el agente activo de ácido tioglicólico y un látex de caucho butadieno estireno. La mezcla se agita durante dos horas. Se introduce después en la suspensión a 10°C, con fuerte agitación, 10 veces el volumen esteoquímtrico de gas carbónico, lo que ocasiona la precipitación del carbonato de calcio finamente dispersado. La carga activa se obtiene por separación del precipitado y secado a la temperatura ordinaria durante tres semanas.

85 2ª.- Carbonato de calcio activado mediante amino-ácidos.

Los aminoácidos ensayados han sido: glutamato de sodio, histidina, arginina, fenilalanina y el ácido P aminobenzoico.

90 Las cargas activas de éste tipo han sido preparadas de la misma manera indicada anteriormente.

2,5 grs. de aminoácido se añaden a una solución de hidróxido de calcio que contiene 100 grs. de óxido de calcio y 2.000 ml. de agua y se hacen reaccionar a 10°C. Se introduce gas carbónico a la velocidad de 8 litros por minuto.

95 Carbonato de calcio activado mediante ácidos hidroxicarboxílicos.-

Se ha ensayado el efecto activante de los ácidos láctico, P hidroxibenzoico y gálico.

308175



100 La preparación y la evaluación de los carbonatos de calcio
activados se han hecho según la técnica que se describe prece-
dentemente.

3^o.- Carbonato de calcio activado mediante el sulfuro de
calcio.

105 El carbonato de calcio se prepara a partir de hidróxido de
calcio en presencia de sulfuro de calcio. La precipitación simul-
tánea del carbonato y del sulfuro dan una carga altamente activa.
Esta actividad puede ser debida a la presencia de grupos sulfuro
activos en la superficie de las partículas, grupos que pueden
reaccionar con la molécula de caucho durante la vulcanización.

110 Para la preparación de la carga activa se adopta el siguien-
te procedimiento: Se hace cocer durante una hora una suspensión
de 12,5 grs. de óxido de calcio y de 25 grs. de azufre en 350 ml
de agua, a fin de obtener una suspensión de sulfuro de calcio. 42
ml. de ésta suspensión (que equivalen a 3 grs. de azufre libre)
115 se añaden a una lechada de cal consistente en 100 grs. de óxido de
calcio y 200 ml. de agua. Se hace pasar entonces gas carbónico a
través de la suspensión durante alrededor de una hora y a la velo-
cidad de 8 ls. por minuto a 10°C. El precipitado obtenido (carga
activa) se recoge y seca a temperatura ambiente durante tres semanas.

120 Es posible también hacer reaccionar directamente el azufre
sobre la suspensión de hidróxido de calcio por calefacción de la
mezcla de azufre libre y lechada de cal. Por ejemplo: se ponen
100 grs. de óxido de calcio y 3 grs. de azufre en 2 ls. de agua y
se cuece durante alrededor de una hora; después se hace pasar el
125 gas carbónico por la suspensión en la forma descrita anteriormente.

4^o.- Carbonato de calcio activado mediante un ácido graso
insaturado.

Se han ensayado los compuestos insaturados siguientes:



130 ácido maleico, anhídrido maleico, ácido acrílico, ácido croto-
nico, ácido vinilacético, ácido metacrílico y ácido sórbico.

En este caso la preparación de la carga activa se lleva a efecto como sigue: Se añaden 0,052 moles del agente activante a una solución de hidróxido de calcio que contenga 100 grs. de óxido de calcio y 2 ls. de agua y se hace reaccionar la solución
135 con gas carbónico diluido en cuatro veces su volumen de aire, a 10° C, hasta que no se acuse alcalinidad con la fenolftaleína. El carbonato de calcio precipitado se seca al aire a 50° C (más
menos 5° C) que el contenido de agua sea inferior a 1%, y se le somete entonces a un molido.

140 Descrito suficientemente el objeto a que corresponde ésta Patente de Invención, sólo resta añadir que podrán ser introducidas todas aquellas modificaciones de detalle que no alteren su esencia-
lidad, que es la que se desprende de cuanto antecede y se reivindica a continuación, debiendo quedar comprendidas todas esas posibles
145 variaciones, en la protección que se recaba.

N O T A

En resumen: la presente Patente de Invención habrá de recaer esencialmente sobre las siguientes:

R E I V I N D I C A C I O N E S

150 1). Procedimiento de obtención de calcio activado para el refuerzo de caucho butadieno estireno caracterizado porque se vierten agitan-
do 30 ml. de solución acuosa que contienen 3 grs. de ácido tioglicó-
lico en 30 grs. de látex caucho butadieno estireno, diluidos en 30
ml. de agua que contienen 2,5 grs. de Laurilato de Sodio. Después
155 de añadir tetrametileno pentamina se deja la mezcla en reposo durante una noche. Esta mezcla se presenta entonces todavía como una emulsión de látex.

7 MAY.



160 2). Procedimiento según reivindicación 1ª caracterizado porque en una suspensión acuosa del hidróxido de calcio (100 grs. del óxido de calcio y 500 ml. de agua) se vierte gota a gota a la temperatura ambiente agente activo de ácido tioglicólico y un látex de caucho butadieno estireno. La mezcla se agita durante dos horas. Se introduce después en la suspensión a 10°C, con fuerte agitación, 10 veces el volumen estequiométrico de gas carbónico, lo que ocasiona la precipitación del carbonato de calcio finamente dispersado. La carga activa se obtiene por separación del precipitado y secado a la temperatura ordinaria durante tres semanas.

170 3). Procedimiento según reivindicaciones anteriores caracterizado por hacer reaccionar 2,5 grs. de glutamato de sodio o bien cualquiera de los siguientes amino-ácidos, histidina, arginina, fenilamina o ácido P aminobenzoico, con una solución de hidróxido de calcio que contiene 100 grs. de óxido de calcio y 2.000 ml. de agua y se hacen reaccionar a 10°C, introduciendo gas carbónico a la velocidad de 8 litros por minuto.

180 4). Procedimiento según reivindicaciones anteriores caracterizado por hacer reaccionar 2,5 grs. de ácido láctico o bien P hidróxibenzoico o ácido gálico con una solución de hidróxido de calcio que contiene 100 grs. de óxido de calcio y 2.000 ml. de agua y se hacen reaccionar a 10°C, introduciendo gas carbónico a la velocidad de 8 litros por minuto.

185 5). Procedimiento según reivindicaciones anteriores caracterizado por someter a cocción durante una hora una suspensión de 12,5 grs. de óxido de calcio y de 25 grs. de azufre en 350 ml de agua, a fin de obtener una suspensión de sulfuro de calcio. 42 ml. de esta suspensión (que equivalen a 3 grs. de azufre libre) se añaden a una lechada de cal consistente en 100 grs. de oxido de calcio y 200 ml de agua, se hace pasar entonces a través de la suspensión



190 durante alrededor de una hora y a la velocidad de 8 ls. por minuto a 10² C, el precipitado obtenido se recoge y seca a temperatura ambiente durante tres semanas.

195 6). Procedimiento según reivindicaciones anteriores caracterizado por hacer reaccionar directamente el azufre sobre la suspensión de hidróxido de calcio por calefacción de la mezcla de azufre libre y lechada de cal se pone y se cuece durante alrededor de una hora; después se hace pasar el gas carbónico por la suspensión durante alrededor de una hora y a la velocidad de 8 ls. por minuto a 10² C. el precipitado obtenido se recoge y seca a temperatura ambiente durante tres semanas.

200 7). Procedimiento según reivindicaciones anteriores partiendo de hidroxido de calcio en presencia de sulfuro de calcio, dando una carga altamente activa, esta actividad puede ser debida a la presencia de grupos sulfuro activos en la superficie de las partículas, grupos que pueden reaccionar con la molécula de caucho durante la
205 vulcanización.

210 8). Procedimiento según reivindicaciones anteriores caracterizado por hacer reaccionar 0,052 moles del agente activante con una solución de hidróxido de calcio que contenga 100 grs. de óxido de calcio y 2 ls. de agua, y se hace reaccionar la solución con gas carbónico diluido en cuatro veces su volumen de aire, a 10² C, hasta que no se acuse alcalinidad con la fenolftaleína. El carbonato de calcio precipitado se seca al aire a 50² C (más menos 5²C) que el contenido de agua sea inferior a 1%, y se le somete entonces a un molido.

215 9). Procedimiento según las reivindicaciones anteriores caracterizado por precipitar simultaneamente y en cantidades equivalentes carbonato de calcio y un ácido graso insaturado: ácido maléico, anhídrido maleico, ácido acrílico, ácido crotónico, ácido vinilacético, ácido metacrílico y ácido sórbico.

308175

17 MAY



220 10). "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE CALCIO ACTIVADO PARA EL
REFUERZO DE CAUCHO BUTADIENO ESTIRENO".

Esta memoria consta de nueve hojas foliadas y mecanografiadas
por un solo lado de sus caras.

Madrid, 15 de Enero 1.965

Handwritten signature or initials, possibly 'Cba'.