



P - 31.207

U.S. Serial Nº 431.201

322708

322708

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud  
de

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

formulada el 7 de Febrero de 1.966, con el número 322.708

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de CABOT CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 125 High Street, Boston, Massachusetts, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA HACER AL NEGRO DE HUMO DE HORNO, PARA COMPOSICIONES DE CAUCHO VULCANIZABLES, RESISTENTE A LA VULCANIZACION PREMATURA".

=====

El presente invento se refiere generalmente a negros de humo mejorados y más específicamente a un nuevo procedimiento para producir negros de humo modificados que son especialmente apropiados para mezclarse en composiciones de caucho vulcanizables.

5

La utilización de negros de humo en composiciones de caucho natural y sintético es una técnica valiosa y bien establecida. Durante muchos años, el negro de humo a elegir para aplicaciones de composición con caucho vulcanizable, estaba restringido casi completamente a los negros de humo del tipo

10

322708

2 MAR



de canal o de choque. Sin embargo, el procedimiento de canal o de choque era y es un procedimiento relativamente ineficaz y los negros de humo producidos con ellos son por esta razón relativamente caros.

5                   Con la llegada del procedimiento de negro de humo de horno mucho más eficaz y mucho menos costoso se encontró o descubrió que muchas de las propiedades deseables de los negros de humos de canal tales como el pequeño tamaño de partículas, las buenas características de refuerzo del caucho etc, que los hacían apropiados para las aplicaciones del  
10                   caucho vulcanizado, podían ser comunicadas a los negros producidos por el procedimiento de horno. Así, al principio parecía que se había desarrollado una sustitución muy apropiada para los negros de canal caros. Desafortunadamente, sin  
15                   embargo, se descubrió pronto que la presencia de negros de horno en las composiciones de caucho vulcanizable daban como resultado generalmente una iniciación del curado anormalmente rápida o "vulcanización prematura" de dichas composiciones. Así, frecuentemente durante las operaciones de mezclado, dispersión o configuración, una composición de caucho vulcanizable que contenía negro de horno curaba parcialmente o completamente antes de la operación de curado proyectada. Dicho curado prematura generalmente degrada la composición de caucho y la puede hacer completamente inútil para  
20                   su fin proyectado y por ésto es un problema extremadamente decisivo en la industria productora y configuradora del caucho vulcanizable.

25                   Se han desarrollado diversos procedimientos de tratamiento posterior del negro de horno que han logrado grados  
30                   variables de éxito en llevar a cabo aumentos en el tiempo de



vulcanización prematura de composiciones de caucho vulcanizables que comprenden negros de horno. Uno de tales procedimientos está descrito en la patente USA nº 2.686.107, concedida el 10 de agosto de 1.954 a M.E. Jordan. Dicha descripción enseña un método de producir negros que no vulcanizan prematuramente, por medio del cual el negro de horno es: (a) humedecido con ácido nítrico diluido, (b) granulado y (c) secado a temperaturas entre aproximadamente 121°C y 343°C. Se ha encontrado que dicho procedimiento es eficaz en alargar el tiempo de vulcanización prematura de las composiciones de caucho vulcanizables que comprenden negro de horno; sin embargo, se encuentra usualmente que dicho procedimiento añade un gasto considerable al procedimiento de producir el negro debido a las exigencias de equipos tales como recipientes, aparatos de mezcla, bombas, etc., que comprenden materiales resistentes a los ácidos.

Otro procedimiento de tratamiento posterior conocido en la técnica comprende el tratamiento de negro de horno con diversos compuestos oxidantes de metal alcalino tales como hipoclorito de sodio, permanganato de potasio, diclorato de potasio, nitrato de sodio y similares, seguido por descomposición térmica del compuesto. Con el fin de producir un aumento significativo en el tiempo de vulcanización prematura, los procedimientos de tratamiento posterior de este tipo requieren generalmente que se utilicen cantidades sustanciales del compuesto de metal alcalino. También, durante la descomposición de dicho compuesto se producen determinados subproductos metálicos fuertemente alcalinos que tienden a quedar adsorbidos sobre el negro y que son normalmente difíciles de separar, aumentando de esta manera significativamente el contenido de-

322708



finitivo en cenizas del producto de negro. Generalmente,  
sin embargo, el contenido en cenizas del negro es mantenido en  
una concentración todo lo baja posible principalmente a cau-  
sa de que dicho contenido en cenizas no mejora y frecuentemen-  
5 te afecta de forma perjudicial la calidad del negro o de la  
composición de caucho. Desde luego, cuando la concentración  
en cenizas en la forma de dichos subproductos de metal alcal-  
lino es apreciable, las propiedades físicas tales como resisten-  
cia a la tracción, módulo de tracción, etc, de una compo-  
10 sición de caucho vulcanizado que comprende dicho negro, pueden  
ser afectadas gravemente.

Por otra parte, la presencia de determinados óxidos  
metálicos tales como óxido de magnesio, óxido de zinc, óxidos  
de plomo, óxido de calcio y mezclas de éstos, es deseables  
15 frecuentemente en las composiciones de caucho vulcanizable.  
Así, en determinadas composiciones de caucho, tales como los  
cloroprenos y los polietilenos clorosulfonados, dichos óxidos  
metálicos constituyen frecuentemente los principales agentes  
de vulcanización o incluso los únicos. Correspondientemente,  
20 los negros de humo que contengan dichos óxidos metálicos  
constituirán materias primas valiosos para la industria pro-  
ductora del caucho vulcanizable a causa de que determinadas exi-  
gencias en cuanto al contenido en óxido metálico en las compo-  
siciones de caucho resultarían satisfechas por la presencia  
25 de dichos óxidos en el negro.

Se ha descubierto un nuevo procedimiento por medio del  
cual el negro de humo puede ser hecho simultáneamente exento  
de vulcanización previa y puede ganar en un contenido de óxido  
metálico valioso.

30 Un objeto principal del presente invento es proporcionar



un procedimiento mejorado por medio del cual el negro de humo es hecho exento de vulcanización previa.

5 Otro objeto del presente invento es proporcionar un procedimiento para producir negros de horno exentos de vulcanización previa, que tienen un contenido en óxidos metálicos que es valioso en las composiciones de caucho vulcanizable.

Otros objetos del presente invento resultarán en parte evidentes y en parte se desprenderán de lo que sigue.

10 De acuerdo con el presente invento, se ha descubierto que se pueden producir negros de horno exentos de vulcanización previa, que contiene óxidos metálicos valiosos, cuando el negro de horno es tratado con determinadas sales metálicas y es calentado después de esto suficientemente para descomponer dichas sales.

15 Las sales metálicas apropiadas para los fines del presente invento son principalmente los nitritos y nitratos de metales escogidos entre el grupo consistente en magnesio, plomo, zinc y calcio. Se pueden utilizar también otras determinadas sales de estos mismos metales con otros oxiácidos fuertes y nitratos. Ejemplos específicos de sales metálicas apropiadas son: nitrato de magnesio, nitrato de calcio, nitrato  
20 de plomo, nitrato de zinc, clorato de calcio, bromato de magnesio, clorato de magnesio, perclorato de plomo, clorato de plomo y mezclas de éstos. Son preferidos los nitratos de calcio,  
25 zinc, plomo y magnesio debido a que están disponibles generalmente, a su coste relativamente bajo, su alta solubilidad y las temperaturas de descomposición relativamente bajas de los mismos.

30 La cantidad de sal metálica requerida para tratar una cantidad dada de negro de humo variará y depende de parámetros

322708



tales como el negro particular tratado, la sal particular  
utilizada, la extensión de la disminución deseada en la tenden-  
cia a la vulcanización prematura, la cantidad de óxido metá-  
lico deseado en el negro, etc. Sin embargo, se proporciona  
5 generalmente un tratamiento adecuado cuando la sal metálica  
es utilizada en la extensión de entre aproximadamente 0,1  
partes y aproximadamente 10 partes, y preferiblemente entre  
aproximadamente 0,25 partes y aproximadamente 6 partes de sal  
metálica por cada 100 partes en peso del negro de humo. Se  
10 deberá hacer observar que muchas de las sales metálicas del  
presente invento están disponibles lo más fácilmente en forma  
hidratada, es decir que tiene diversas cantidades de agua  
de cristalización asociadas con las mismas. Las anteriores  
concentraciones, sin embargo, están basadas en los pesos de sa-  
les anhidras. Así, cuando se utilizan sales hidratadas, se de-  
15 berá tener en cuenta el peso adicional de cualquier cantidad  
de agua de hidratación asociada con las mismas.

Aunque es generalmente apropiado cualquier método por  
medio del cual la sal es mezclada íntimamente con el negro  
20 de humo, por ejemplo por mezcla en seco del negro con una  
cantidad apropiada de la sal, se ha encontrado que es particu-  
larmente conveniente mezclar el negro con una solución o dis-  
persión de la sal, y dá generalmente como resultado una mezcla  
superior. Además, se deberá tener en cuenta que se sabe que  
25 determinadas de las sales metálicas apropiadas para la utili-  
zación en el procedimiento del presente invento, tales como  
nitrato de plomo o nitrato de zinc, actúan de forma imprevisi-  
ble cuando son agitadas mecánicamente en el estado sólido y  
pueden presentar un grave peligro de explosión.

30 En la preparación de una solución o dispersión de la sal



5 metálica para mezclarla con el negro de humo, la sal puede ser disuelta o dispersada en cualquier líquido orgánico o inorgánico que sea sustancialmente inerte químicamente con respecto al negro de humo y la sal, tal como alcohol, benceno o agua. Generalmente, sin embargo, el agua es el medio líquido preferido. Cuando el negro de humo es tratado con una solución o dispersión que comprende la sal metálica y un líquido orgánico, es preferible que dicho líquido sea separado o retirado antes de la operación de descomposición, por ejemplo, 10 por calentamiento de la mezcla de negro de humo y sal metálica hasta por debajo de las temperaturas a las que dicha sal se descompone.

A causa de que el negro de humo tal como se produce primeramente es generalmente, extremadamente ligero, floculento y formador de polvo, es frecuentemente práctica en la industria aglomerar o granular el negro con o sin utilización 15 de un aglutinante tal como agua. En general, los procedimientos de granulación del negro de humo, ya sean del tipo húmedo o seco, implican una agitación mecánica del negro en un espacio cerrado. Correspondientemente, el tratamiento del negro con una sal metálica de acuerdo con el procedimiento del presente invento se puede efectuar evidentemente de forma relativamente convenientemente durante la granulación en húmedo del negro por disolución de una cantidad apropiada de la sal metálica en 20 el agua utilizada para el procedimiento de granulación. Si el negro ha de ser granulado en seco puede ser pulverizado con una solución concentrada de la sal con el fin de hacer mínimo al constituyente líquido y evitar la interferencia de esta manera con la operación normal de granulación en seco, o el líquido puede ser evaporado y (si se desea) la sal puede ser descompues- 25 30

322708



ta termicamente antes de la operación de granulación,

Habiéndose producido de esta manera una mezcla íntima de la sal metálica y del negro de humo, dicha mezcla es calentada entonces a una temperatura y durante un periodo de tiempo  
5 suficientes para convertir dicha sal de manera sustancialmente completa en el correspondiente óxido u óxidos metálicos. Evidentemente, la temperatura mínima requerida en cualquier caso particular variará pero se señala que en la presencia del negro de humo se pueden utilizar frecuentemente temperaturas  
10 más bajas que la temperatura normal de descomposición de la sal, Cuando está presente una mezcla de sales, la descomposición térmica de las mismas se puede lograr en una única operación o de una manera gradual o discontinua calentando a incrementos y descomponiendo en forma selectiva de esta manera cada una de las sales presentes. Generalmente, son satisfactorias temperaturas entre aproximadamente 149°C y aproximadamente 427°C o incluso algo mayores. Temperaturas por encima de aproximadamente 593°C son normalmente innecesarias y generalmente han de ser evitadas a causa de que el negro de  
15 humo puede ser afectado perjudicialmente con ellas.  
20

La operación de descomposición se puede efectuar satisfactoriamente en ausencia de oxígeno o de aire. Sin embargo, se prefiere que esté presente una corriente de aire o una corriente de otro gas que contenga oxígeno con el fin de tener  
25 (a) a conducir la reacción de descomposición hasta completarse, (b) ayudar en la conversión de la sal en el óxido metálico y (c) facilitar la retirada de los subproductos no metálicos desde el negro.

Se puede tener una mejor comprensión del presente invento cuando se hace referencia a los siguientes ejemplos que son  
30



de naturaleza ilustrativa y que no se pretende que limiten el alcance de este invento.

Ejemplo 1: Aproximadamente 1000g de Regal 300, un negro de horno de aceite producido por Cabot Corporation, que tiene un diámetro medio de partículas de aproximadamente 26 milimicras y un área superficial BET de aproximadamente 84 m<sup>2</sup>/g, fueron cargados en un granulador del tipo de espiga. El granulador fué accionado entonces a aproximadamente 40 r.p.m., y se pulverizó sobre el negro una solución consistente en aproximadamente 100 g de agua destilada y aproximadamente 31 g de nitrato de zinc hidratado lo que corresponde a aproximadamente 20 g de nitrato de zinc anhidro. Después de que se completó la pulverización, el granulador fué accionado a aproximadamente 350 r.p.m. durante aproximadamente 2 minutos.

Los gránulos del negro de humo resultantes fueron llevados entonces a un horno de aire circulante y fueron mantenidos a aproximadamente 190°C durante aproximadamente 8 horas. Entonces el negro fué ensayado en cuanto a la presencia de ZnO y se encontró que contenía aproximadamente 0,8 g de ZnO/100 g del negro.

Se prepararon 2 cargas de composiciones de caucho natural vulcanizable molidos en molino de rodillos, que comprendían, cada una, en peso: 100 partes de caucho natural, 5 partes de óxido de zinc, 2,5 partes de azufre, 3 partes de ácido esteárico y 0,6 partes de disulfuro de benzotiazilo. En la carga 1, se utilizaron 50 partes de Regal 300 R no tratado comercial que había sido granulado tal como se indica anteriormente, pero al que no se había añadido nitrato de zinc, mientras que en la carga 2, se utilizaron 50 partes del negro tratado con nitrato de zinc arriba producido.

322708



Seguidamente, se determinó el tiempo de vulcanización prematura de cada una de las composiciones de caucho molidos, de acuerdo con el procedimiento de ensayo de ASTM 1.646-63. Dicho ensayo es citado comúnmente en la técnica de ensayo de caucho, como el "ensayo de vulcanización prematura Mooney". Se anotó el intervalo de tiempo requerido para efectuar el curado hasta la extensión de 5 unidades de aumento en la viscosidad de cada una de las composiciones ensayadas, y se encuentra en la Tabla I siguiente.

TABLA I

Composición de caucho

Tiempo de vulcanización prematura Mooney a 135°C (minutos)

Carga 1 10,5

Carga 2 ( tratada con  $Zn(NO_3)_2$ ) 16

El negro tratado con nitrato de zinc produjo aumentos similares en el tiempo de vulcanización previa comparado con el negro no tratado cuando se produjeron composiciones vulcanizables normalizadas de SBR 1500 en lugar de las composiciones de caucho natural.

Además, se encontró que la cantidad de óxido de zinc añadida a la carga de caucho que contenía el negro de humo tratado pudo ser reducida por la cantidad de óxido de zinc presente en el negro sin cambio sustancial en las propiedades de vulcanización.

Ejemplo 2: Se cargan en un mezclador de volteo aproximadamente 42 g de nitrato de magnesio hexahidratado en píldoras con un análisis de 100% a través de un tamiz de 74 micras de abertura de malla y que corresponde a aproximadamente 23 g de  $Mg(NO_3)_2$  anhidro y aproximadamente 800 g de Sterling S, un negro



de humo de horno de gas producido por Cabot Corporation, que  
tiene un diámetro medio de partículas de aproximadamente 80  
milimicras y un área superficial BET de aproximadamente  
23 m<sup>2</sup>/g. La mezcla resultante es volteada entonces durante apro-  
ximadamente 1 hora. Seguidamente, la mezcla es colocada en un  
horno recorrido por aire y es calentada a, y mantenida a, apro-  
ximadamente 190°C durante aproximadamente 8 horas. El negro de  
humo es ensayado entonces en cuanto a la presencia de MgO y  
se encuentra que hay presentes aproximadamente 0,8 g de MgO/100  
g de negro.

Se preparan dos mezclas de caucho consistentes ambas, en  
peso, en aproximadamente 100 partes de SBR 1.500, 5 partes de  
óxido de zinc, 1,5 partes de ácido esteárico, 2 partes de azu-  
fre y 2 partes de disulfuro de benzotiazilo. A una mezcla se  
añaden 50 partes del negro tratado arriba producido; a la otra  
mezcla se añaden 50 partes de Sterling S no tratado. Ambas mez-  
clas son molidas bajo condiciones idénticas. El tiempo de  
vulcanización prematura Mooney de cada mezcla se determina como  
en el ejemplo 1 y se encuentra que el tiempo de vulcanización  
prematura de la mezcla que contiene el negro tratado es sustan-  
cialmente más bajo que el que contiene el negro no tratado.

Ejemplo 3: En un mezclador de volteo se cargan aproximadamente  
500 g de Vulcan 9 un negro SAF granulado producido por Cabot  
Corporation, que tiene un diámetro medio de partículas de apro-  
ximadamente 20 milimicras y un área superficial BET de apro-  
ximadamente 125 m<sup>2</sup>/g. Después de poner en marcha el mezclador,  
se atomizan sobre los gránulos de negro en volteo una solución  
consistente en aproximadamente 100 ml de agua, aproximadamente  
15 g de nitrato de zinc hexahidrato y aproximadamente 7 g de  
nitrato de magnesio hexahidrato y se continua la mezcla durante

322708

2 MAR



una media hora adicional. Entonces los gránulos son secados en horno durante aproximadamente 8 horas a una temperatura de aproximadamente 190°C. El negro es ensayado en cuanto a la presencia de ZnO y MgO y a la ausencia de  $Zn(NO_3)_2$  y de  $Mg(NO_3)_2$ , y se encuentra que sustancialmente la totalidad de ambos nitratos metálicos ha sido convertida en los correspondientes óxidos metálicos.

Se producen dos composiciones de caucho natural molidas según la norma ASTM D-15 tal como se describe en el ejemplo 1, con la excepción de que se utiliza en una carga Vulcan 9 no tratado y en la otra se incorpora el anterior vulcan 9 tratado. Subsiguientes ensayos de vulcanización prematura Mooney de las composiciones de caucho revelan que el tiempo de vulcanización prematura de la composición que contiene el Vulcan 9 tratado es sustancialmente más largo que la composición que contiene el Vulcan 9 no tratado.

Ejemplo 4: Aproximadamente 100 g de Regal SRF, un negro que tiene un diámetro de partículas de aproximadamente 56 milimicras y un área superficial BET de aproximadamente  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  son cargados en un granulador del tipo de vástago. Se pulveriza entonces una solución consistente en 150 ml de agua y aproximadamente 6 g de  $Pb(NO_3)_2$  sobre el negro mientras que el granulador está trabajando a aproximadamente 40 r.p.m. Después, se aumenta la velocidad del granulador hasta aproximadamente 325 r.p.m. y se trabaja a dicha velocidad durante aproximadamente 2 minutos. Los gránulos de negro de humo resultantes son secados entonces a aproximadamente 265°C durante aproximadamente 8 horas. Se analiza el negro y se encuentra que comprende aproximadamente 4 g de óxido de plomo. Se encuentra que dicho negro es apropiado para su utilización en composiciones de caucho



clorosulfonado. Se descubre además que los 'óxidos de plomo  
presentes en el negro pueden ser sustituidos directamente so-  
bre una base de igual peso a los óxidos de plomo normalmente  
incorporados de forma separada en las composiciones de cau-  
cho.

5

Evidentemente se pueden efectuar muchos cambios en la an-  
terior descripción y ejemplos sin apartarse del alcance del  
presente invento.

Por ejemplo aunque en los anteriores ejemplos se utiliza-  
ron solamente los nitratos de plomo, zinc y magnesio, el ni-  
trato de calcio puede sustituir a éstos igual que cualquiera  
de los nitratos de estos metales. También son apropiadas las  
sales metálicas de ácidos oxihalogenados tales como clorato de  
zinc o clorato de calcio.

10

Adicionalmente, aunque se utilizaron solamente soluciones  
de sales metálicas de forma específica en los ejemplos, se de-  
berá hacer observar que también son apropiadas las dispersiones  
de dichas sales para los fines del presente invento. Corres-  
pondiente, para los fines de la presente memoria y reivindica-  
ciones siguientes, el término "solución" incluye dentro de su  
alcance el término "dispersión".

15

20

Correspondiente, se piensa que la anterior descripción sea  
considerada como ilustrativa y de ninguna manera limitativa  
del alcance del invento.

25

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los  
Estados Unidos de América el 8 de Febrero de 1.965, bajo el  
nº 431.208, se acoge a los beneficios del artículo 51 del  
vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

322708

2 MAR



N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

- 5           1.- Un procedimiento para hacer al negro de humo de horno para composiciones de caucho vulcanizables, resistente a la vulcanización prematura que comprende tratar negro de horno con entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 10 partes por cada cien partes en peso de dicho negro de una sal de un metal elegido del grupo que consiste en magnesio, plomo, zinc, calcio y mezclas de ellos con un oxiácido fuerte elegido del grupo que consisten en ácido nítrico, ácido nitroso y oxiácidos halógenados, y calentar el negro tratado para descomponer térmicamente dicha sal.
- 10
- 15           2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el cual dicho negro es tratado con entre aproximadamente 0,25 y aproximadamente 6 partes de dicha sal por cada cien partes en peso de dicho negro.
- 20           3.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el cual dicha sal de ácido oxigenado no metálica es un nitrato.
- 4.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el cual dicha sal es una sal de magnesio.
- 5.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el cual dicha sal es una sal de zinc.
- 25           6.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el cual dicha sal es una sal de plomo.
- 7.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el cual dicho negro tratado es granulado antes de la descomposición tér-

322708



mica de dicha sal metálica.

8.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el cual dicho negro es tratado con una solución de dicha sal metálica.

5 9.- El procedimiento de la reivindicación 8, en el cual el líquido utilizado para dicha solución es agua.

10.- El procedimiento de la reivindicación 8, en el cual el líquido utilizado para dicha solución es un líquido orgánico.

10 11.- El procedimiento de la reivindicación 10, en el cual el líquido utilizado para dicha solución es eliminado sustancialmente por completo antes de la descomposición térmica de dicha sal metálica.

15 12.- El procedimiento de la reivindicación 8, en el cual dicho negro es tratado con entre aproximadamente 0,25 y aproximadamente 6 partes de dicha sal metálica por cada cien partes en peso de dicho negro.

13.- Un procedimiento para hacer al negro de humo de horno, para composiciones de caucho vulcanizables, resistente a la vulcanización prematura.

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

Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

7 MAR 1966

Alberto de Sizaoyru  
Por Poder

10(.

M1 24