



P - 31.275

French Patent 1.375.852

323684

13 ABR. 1966

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir al expediente

de

PATENTE DE INTRODUCCION

formulada el 1 de Marzo de 1966, con el núm. 323.684

en

E S P A Ñ A

por DIEZ años

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

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE COMPOSICIONES  
DE CAUCHO SINTETICO"

=====

5 La presente invención se refiere a nuevas composiciones de caucho, que contienen un negro de humo preparado especialmente a tal efecto. Más concretamente, la invención se refiere a ciertas composiciones de caucho que poseen cualidades perfeccionadas, como consecuencia de la incorporación de un negro de humo de estructura poco densa, obtenido por oxidación selectiva, estando caracterizado

323684

75 AB



este negro de humo por una combinación particular de sus características superficiales, comprendiendo una gama concreta de valores del pH, y por su contenido de sustancias volátiles, de naturaleza y en cantidades determinadas.

5                   La incorporación de negro de humo como agente reforzante, en mezclas de caucho, es bien conocida, y está generalmente considerada como uno de los principales factores responsables de gran parte del éxito con que se comportan las mezclas de caucho en la mayoría de sus usos recientes.

10                   El comportamiento perfeccionado que presenta un artículo a base de un elastómero o de una mezcla de caucho, cargado con negro de humo y vulcanizado de forma adecuada, depende mucho de la naturaleza del elastómero y de la del negro de humo de tipo concreto incorporado en él. Así, por

15                   ejemplo, hasta el año 1945 se utilizaba casi exclusivamente el negro de humo del tipo de "canal", como agente reforzante de cauchos naturales. Después, con el desarrollo de los cauchos sintéticos, era necesario un nuevo tipo de negro de humo para comunicar a estos cauchos cualidades de

20                   máximo refuerzo, y se ha extendido mucho el uso de negros de horno. Por ello, la industria del negro de humo ha trabajado continuamente en estrecho contacto con la industria del caucho, para poner a punto y fabricar nuevos negros de humo que, incorporados en un tipo concreto de elastómero

25                   o de caucho, le comuniquen las cualidades más buscadas. El desarrollo de un negro de humo satisfactorio para algunos de los nuevos cauchos sintéticos era particularmente complicado, por la mayor inercia o reactividad reducida, es decir, por la naturaleza más saturada de varios de estos

30                   elastómeros sintéticos relativamente nuevos, y actualmente



considerados como adecuados para los usos corrientes, o para formar mezclas de caucho destinadas a experimentar intensos esfuerzos. El más conocido de estos nuevos elastómeros es el caucho butilo, definido para los fines de la presente invención como un caucho preparado por coplimerización de al menos 95% de isobutileno con de 1 a 5% de una diolefina conjugada, tal como isopreno o butadieno. Otros elastómeros sintéticos esencialmente saturados que hay que tener actualmente en cuenta para tal uso, son los butilos halogenados, así como nuevos polímeros elastómeros de alfa-monocolefinas tales como propileno y buteno, así como copolímeros de etileno, propileno y buteno, y también copolímeros de las monocolefinas antes citadas que contienen cantidades de hasta aproximadamente 10% en moles de diolefinas conjugadas, tales como isopreno y butadieno.

Todos los elastómeros antes mencionados son considerados generalmente como cauchos ventajosos para uso industrial, debido a su poco contenido de productos insaturados, y a su ramificación, particularmente buscada para los cauchos de utilización generalizada, aunque la utilización práctica de estos elastómeros esencialmente saturados, como cauchos industriales, implica numerosas dificultades, siendo la más importante el hecho de que la incorporación de negro de humo no provoca la mejora en el uso que podría ser prevista basándose en la experiencia con otras mezclas de caucho. Para el caucho butilo, en particular, este problema ha reducido mucho su campo de utilización como caucho que se presta a todos los usos corrientes.

Por tanto, el uso industrial del caucho butilo estaba limitado a la fabricación de cámaras para neumáticos.

323684 13A



Se ha intentado componer un caucho butilo práctico, conveniente para todos los usos, por ejemplo para carcasas y bandas de rodamiento de neumáticos, mediante un tratamiento en caliente, o interacción en caliente de los constituyentes de la carga del polímero, en las composiciones de caucho butilo, durante el transcurso del mezclado, así como la utilización, como carga, de un negro de humo previamente sometido a un tratamiento especial, es decir, molido en un molino de bolas, en presencia de aire. Aunque estas medidas particulares han permitido conseguir ciertas mejoras, los productos obtenidos no presentaban aún, de forma uniforme las cualidades industriales requeridas, tales como resistencia al desgaste y a la abrasión. Estos productos tienden a menudo a presentar defectos en sus propiedades de elasticidad, tales como la resiliencia e histéresis, lo que indica que hay una unión débil entre la carga de negro de humo y las moléculas del polímero.

Por tanto, el objeto principal de la invención es suministrar un negro de humo particularmente adecuado para su uso en diversas mezclas de cauchos sintéticos relativamente saturados, siendo capaz este negro de perfeccionar el refuerzo de estas mezclas.

El objeto de la presente invención consiste, además, en suministrar un negro de humo que comunica perfeccionamientos ventajosos a las composiciones de elastómeros en las que se incorpora, comunicándose precisamente estos perfeccionamientos a aquellas composiciones de elastómeros que poseen esencialmente un alto grado de saturación.

Otro objeto de la presente invención consiste en producir composiciones de caucho sintético que presentan



una resistencia perfeccionada al desgaste y a la abrasión, así como una elasticidad conveniente.

Otro objeto de la presente invención es producir una composición de caucho butilo que tiene mejores propiedades físicas generales, y que se puede usar como caucho que se presta a todos los usos.

Además, la presente invención tienen por objeto producir nuevas composiciones de caucho butilo, o composiciones de otros cauchos sintéticos relativamente saturados, que contienen un negro de humo sometido a un tratamiento previo, particularmente activo y ventajoso, y que presenta características que no son corrientes, que se pueden determinar por ensayos analíticos. Los objetos y ventajas de la invención se comprenderán mejor con ayuda de la siguiente descripción detallada.

Según la presente invención, se obtienen dichos resultados incorporando en composiciones de caucho butilo, o de otros elastómeros sintéticos esencialmente saturados, un negro de humo llamado "de horno", sometido previamente a un tratamiento especial, a temperaturas relativamente bajas, con ciertos agentes de oxidación, hasta que su contenido de sustancias volátiles y su acidez superficial son aumentados considerablemente. Los solicitantes admiten que las cualidades mejoradas del caucho son resultado de una asociación más íntima entre el negro, así tratado, y el elastómero, debido a una combinación exclusiva y notable de los grupos químicos superficiales y de las características superficiales del negro usado. Por tanto, la invención se dirige a unas composiciones de elastómeros relativamente saturados, que contienen una carga de negro de humo que

323684

13A



5 tiene una combinación especial de propiedades, más en particular de características específicas, químicas y físicas, necesarias para producir sustanciales perfeccionamientos en tales composiciones; la invención se dirige igualmente a unos procedimientos particularmente eficaces para fabricar tales cargas de negro de humo.

10 Los solicitantes han hecho el sorprendente descubrimiento de que el negro de humo llamado de horno, sometido a un tratamiento químico a temperatura baja, cuyo contenido de sustancias volátiles puede variar de 3 a 8%, cuyo pH está comprendido entre 1,5 y 4,0, y cuyo índice de difenilguanidina es de 25 a 90% para una muestra de 0,5 g del negro de humo con un índice de ácido menor de 14, comunica sorprendentemente propiedades particulares a las composiciones de elastómeros esencialmente saturados. Entre 15 los reactivos químicos eficaces para obtener dichas propiedades a baja temperatura, hay que citar al ozono, óxidos de nitrógeno, y más particularmente, el ácido nítrico u óxidos de nitrógeno usados en presencia de humedad.

20 Según una variante de la invención, los solicitantes han descubierto que se obtiene una carga particularmente ventajosa, para composiciones de caucho butilo, cuando se trata a baja temperatura un negro de humo de horno de petróleo, de estructura poco densa (o de pequeño módulo), 25 y que, en todos los usos prácticos, la anterior combinación de características superficiales sólo se puede obtener, para tal negro de humo, cuando se hace que reaccione con los agentes químicos oxidantes antes citados, que son más activos que el aire o el oxígeno molecular, y que reaccionan 30 de forma eficaz a temperaturas a las que el aire o el oxígeno



no molecular no reaccionan lo suficiente para producir un efecto eficaz sobre estos negros. Según la invención, entre los negros de humos que proceden del petróleo, y que tienen una estructura poco densa (o un módulo pequeño) se incluyen los negros que, para un diámetro de partícula, medido con ayuda del microscopio electrónico, del orden de 15 a 35 milimicras, tienen un factor de absorción de aceite menor de 115 Kg por 100 Kg de negro. Los negros que tienen tal estructura poco densa, particularmente preferidos para ciertas aplicaciones, constituyen una especie de negro de humo relativamente nueva en la técnica. Estos nuevos negros se caracterizan, en virtud de su método de producción, por tener valores de absorción de aceite menores de aproximadamente 100, para la gama de diámetros de partícula antes citada. Estos negros preferidos, de estructura poco densa, se producen según la Patente U.S. nº 3.010.794 del 19 de Agosto de 1958, o la número 3.010.795 del 1 de Octubre de 1958, a nombre de Friauf y Thorley. Por tanto, y aunque no importa cual de los negros de horno oxidados químicamente a baja temperatura confiere, según la invención, los perfeccionamientos deseables, a las cargas de elastómeros sensiblemente saturados, la invención se dirige particularmente a composiciones de caucho butilo que contienen un negro de horno oxidado químicamente a baja temperatura, y que tiene una estructura poco densa, debida al método concreto de obtención.

La oxidación de negros de humo, ya sean negros de canal o negros de horno, es bien conocida, y se puede efectuar según diversos métodos. Uno de los más antiguos y mejor conocidos consiste en efectuar un tratamiento pos-

323684

13 AL



terior a alta temperatura, en presencia de aire. Según este método, el negro se calienta a temperaturas de al menos aproximadamente 538°C, y generalmente algo mayores, en presencia de aire. Este tratamiento posterior en presencia de aire hace aumentar la proporción de materias volátiles, en tanto por ciento, y disminuir el pH, al mismo tiempo que simultáneamente reduce notablemente el tamaño de partícula y hace aumentar de forma importante la superficie en virtud de la formación de poros. Se ha descubierto recientemente que el aumento de la superficie y la formación de estos poros, como consecuencia de la acción del aire, se pueden limitar en cierto grado, produciendo el calor necesario mediante atrición mecánica, es decir, sometiendo los negros, en presencia de aire, por ejemplo a una molienda en un molino de bolas en presencia de aire. Esta molienda mecánica resulta ser más eficaz que el tratamiento posterior al aire, dado que destruye los aglomerados secundarios del negro, y, por tanto, reduce sus dimensiones estructurales.

Al contrario que en un procedimiento de este tipo, de oxidación por aire, los solicitantes han descubierto que la oxidación de los nuevos negros, mediante agentes químicos y a bajas temperaturas, por ejemplo a menos de aproximadamente 177°C, e incluso a menos de 149°C, aumenta simplemente la proporción de materias volátiles, en tanto por ciento, y hace disminuir el pH, al tiempo que produce poco o ningún cambio de la magnitud de la superficie o de la estructura del negro así tratado. Los solicitantes han hallado que los negros de estructura esencialmente poco densa, que se han sometido a oxidación química a tempera-

323684.13



tura baja, constituyen agentes reforzantes notablemente superiores, para elastómeros prácticamente saturados; así, por ejemplo, los negros de oxidación química mejoran mucho la resistencia a la tracción, el módulo, el rebote, la histéresis, y otras propiedades de los artículos vulcanizados en los que se usan estos negros como agentes reforzantes.

No hay explicación exacta de estas mejores propiedades de refuerzo de los negros preparados según la invención. Se puede suponer, sin quedar limitados a esta hipótesis, que la combinación particular de grupos químicos que se obtiene por oxidación química a temperatura baja, no puede producirse en la molienda mecánica, o por otros métodos de oxidación por aire o por oxígeno molecular, o también que no se puede obtener de esta forma sin producir al mismo tiempo un notable aumento de la superficie, y/o una reducción importante de las propiedades estructurales. Los solicitantes han hallado que el desarrollo de la superficie y la reducción de las propiedades estructurales, que se observan en los métodos conocidos, hacen que los negros obtenidos sean muy difícilmente dispersables en los elastómeros saturados. El resultado es que los negros de este género no pueden dar a los productos de carga las propiedades de máximo refuerzo. Además, el poder de dispersión resulta particularmente afectado cuando el negro inicial tiene ya un módulo pequeño, por sí mismo, o una estructura poco densa. Contrariamente a esto, la oxidación de negros de humo mediante agentes químicos oxidantes que actúan a temperatura baja, sobre todo a temperaturas moderadas preferidas según la invención, no produce aumento notable de la superficie ni disminución importante de las propiedades estructurales del negro así tratado. Por

323684

13



tanto, se puede regular selectiva e independientemente el comportamiento químico superficial de los negros de horno, y particularmente de aquellos de bajo módulo, sin producir al mismo tiempo efectos perjudiciales para las características físicas, lo que hace que los negros preparados según la invención sean fácilmente dispersables en todos los elastómeros sensiblemente saturados que son objeto particular de la presente descripción.

Además del grado de dispersión perfeccionado que se obtiene con los negros según la invención, el uso de estos negros implica otras ventajas. Conviene señalar que, aunque es sabido que los negros de humo molidos mecánicamente comunican propiedades perfeccionadas al caucho butilo, sólo se obtiene un perfeccionamiento importante cuando el negro molido y el elastómero se calientan independientemente durante la composición de la mezcla. A diferencia de esto, algunos negros según la invención, sobre todo cuando proceden de las nuevas especies, ya mencionadas, de negros de estructura poco densa, pueden comunicar un grado muy satisfactorio de perfeccionamiento a una gran variedad de elastómeros saturados, sin exigir un ciclo especial de calentamiento. Las ventajas debidas a la supresión de este ciclo de calentamiento se pueden comprender fácilmente. Así, las composiciones que exigen un calentamiento contienen a menudo un promotor tal como "Elastopar", para evitar la necesidad de un calentamiento prolongado y/o de temperaturas elevadas. En general, se cargan en un molino Banbury aproximadamente de 1 a 1,5 partes de "Elastopar" que contiene 33,3% de N-metil-n-4-dinitrosoanilina y, como complemento, una carga mineral, con



323684 15 A

100 partes de la mezcla del producto elastomero de carga,  
y se efectúa el mezclado durante de 2 a 3 minutos, a de 135  
a 163°C. Así, la utilización de promotores y los métodos  
complicados de tratamiento se pueden evitar gracias al  
5 uso de negros según la invención. El tratamiento químico  
de los negros de horno de estructura poco densa, con ácido  
nitríco, óxidos nítricos u ozono, para obtener las  
características críticas de la superficie antes indicadas,  
se puede efectuar de diversas formas. Se prefiere usar  
10 como reactivo el ácido nítrico, debido a su relativa faci-  
lidad de manipulación, a las ventajas económicas que se  
obtienen, y, sobre todo, a que es muy eficaz. Se prefiere  
particularmente hacer reaccionar soluciones acuosas de  
ácido nítrico con los negros de humo objeto de la inven-  
15 ción. La proporción de solución a negro no es particular-  
mente crítica, pero, para obtener buenas condiciones de  
reacción y buena distribución de componentes, la solución  
debe ser la suficiente para que pueda mojar totalmente al  
negro usado. En general, se puede obtener el mojado total  
20 de la mayoría de los negros usando aproximadamente una can-  
tidad de solución ácida igual al peso de negro. Si se de-  
sea se puede utilizar más solución, pero, desde luego, un  
exceso complica hasta cierto punto el secado de los negros.  
El tiempo de contacto entre el negro y la solución no es  
25 tampoco muy importante, y depende mucho de la forma de  
mezclar la solución con el negro. Se ha hallado que las  
características críticas de la superficie se pueden pro-  
ducir en el negro simplemente por mezclado, hasta que sea  
mojado uniformemente por las soluciones acuosas de ácido  
30 nítrico, cuya concentración puede variar entre aproxima-

323684

13



mente 5 y aproximadamente 50% de  $\text{HNO}_3$ , o incluso más, cuando se usan proporciones de aproximadamente 5 a 50% en peso, o más, de  $\text{HNO}_3$  con relación al peso de negro, y calentando luego el negro así tratado, a temperaturas de

5 aproximadamente 93 a 204°C, hasta que esté seco. Se aprecia un aumento importante de productos volátiles, que ascienden a por lo menos 3,5%, y de la absorción de DFG (difetilguanidina), que puede ser de hasta, por ejemplo, al menos aproximadamente 25%, cuando se pone en contacto

10 el negro con las soluciones ácidas, según las concentraciones y proporciones anteriores. En muchos casos, particularmente a elevadas concentraciones y proporciones de ácido, la proporción de materias volátiles en el negro puede ser de hasta el 12%, mientras que la proporción de

15 DFG puede aumentar hasta aproximadamente el 90%, o más. La temperatura de secado puede variar entre 66 y 204°C, pero se prefieren particularmente las temperaturas comprendidas entre 93 y 177°C, aproximadamente. Estas temperaturas producen un tanto por ciento satisfactorio de proporción de materias volátiles en el negro, y no hacen aumentar de forma importante la superficie expuesta al nitrógeno, ni las propiedades estructurales del negro.

20

Los solicitantes han determinado las condiciones óptimas de tratamiento con ácido nítrico, cuando se usan

25 aproximadamente las mismas partes, en peso, de negro y de solución de ácido nítrico de concentración comprendida entre 10 y 30% en peso, y cuando la mezcla resultante se calienta a temperatura de aproximadamente 121°C hasta que esté seca. Según la invención, se pueden emplear diversas

30 formas para mezclar la solución con el negro, y varios



tipos de aparato para esta operación. Por ejemplo, se puede usar la solución ácida en vez del líquido que sirve normalmente para formar las bolitas, o se puede añadir de otra forma a un negro ligero, en el momento de la formación de las bolitas. Así, el negro se puede mezclar con la solución en el aparato de aglomeración, hasta que se forman las bolitas, y se pueden secar éstas en una instalación usual. También se pueden obtener las deseadas características de la superficie haciendo reaccionar con ácido nítrico, o con vapores de un óxido nítrico, un negro mojado o en forma de suspensión, con concentraciones y en proporciones adecuadas, y a temperaturas altas, por ejemplo entre aproximadamente 93 y 232°C. Tal tratamiento, en fase vapor, de los negros de horno con un óxido nítrico es igualmente eficaz para producir negros que tienen las características superficiales ya mencionadas. En general, este tratamiento se efectúa haciendo pasar mezclas no calentadas de NO y aire sobre el negro, al cual se hace girar lentamente en una cámara calentada a temperatura mayor de 93°C, pero no mayor de aproximadamente 204°C. A continuación se somete el negro a una purga con aire, para eliminar los vapores aprisionados o adheridos.

Se pueden producir igualmente las características críticas de la superficie de negros de horno, poniendo en contacto una corriente de ozono, recientemente producido, con un negro que se encuentre aproximadamente a la temperatura ambiente, o a una temperatura algo mayor, durante un periodo que permita la acción recíproca entre el ozono y el negro de humo. Se puede preparar ozono haciendo pasar aire u oxígeno a través de una descarga silenciosa de alta tensión, o de vapor de mercurio, o usando otro método adecuado. Generalmente, las mejores condiciones de

323684

13



reacción se obtienen poniendo en contacto un lecho poco profundo de negro, de algunos centímetros de profundidad, con un gas que contenga aproximadamente de 1 a 10% de ozono. La cantidad total de ozono que reacciona con el negro puede estar comprendida entre 1 y 10 kg de ozono por 100 kg de negro, pero se prefieren generalmente cantidades de aproximadamente 2 a 8 kg por 100 kg de negro. El tiempo de contacto depende de las concentraciones y proporciones de ozono y negro, pero generalmente es suficiente un tiempo de 2 a 12 horas. La temperatura de esta operación no debe ser mayor de 149°C, y generalmente no es mayor de aproximadamente 66°C.

Para que se comprenda mejor la realización práctica de la invención, se describirán a continuación unos ejemplos no limitativos.

En estos ejemplos, todos los valores de DFG se expresan en % de contenido total de difenilguanidina absorbida por una muestra de 0,5 g de negro en 100 cm<sup>3</sup> de una solución de difenilguanidina en benceno, que contiene 211 mg de difenilguanidina por litro. El método es el siguiente: se agitan 0,5 g del negro a ensayar, con 100 cm<sup>3</sup> de la solución mencionada, durante 30 minutos. Después se centrifuga la solución, y se titulan 40 cm<sup>3</sup> de la solución centrifugada, con ácido clorhídrico alcohólico 0,002 N, usando azul de bromofenilo como indicador para determinar la cantidad de DFG no absorbida por el negro. La absorción de DFG por el negro constituye una buena indicación de la proporción de grupos fuertemente ácidos presentes en la superficie del negro.

Ejemplo 1

Unas muestras de "Regal 600", que es un negro de horno de bajo módulo de aceite, producido por los solicitantes, y que presenta las propiedades indicadas a continuación, se trata según los métodos A, B y C, descritos en detalle más adelante.

	<u>"Regal 600"</u>
5	Escala del "nigrómetro" 86
	Superficie, N <sub>2</sub> , m <sup>2</sup> /g 108
10	Diámetro de las partículas:
	Microscopio electrónico 23 milimicras
	Superficie N <sub>2</sub> 30 "
	Absorción de aceite, kg de aceite por 100 kg de masa 80
15	Proporción volumétrica, % 0,9 a 2,0
	pH 7,6 a 8,5

Método A.- Se mezclan bien 100 partes de "Regal 600" con 100 partes en peso de solución de ácido nítrico al 10%. La mezcla obtenida se seca durante una noche, en una estufa mantenida a temperatura constante de 121°C.

Método B.- Se hacen girar lentamente 800 g de "Regal 600", en un tambor de 30 x 15 cm. calentado a temperatura de aproximadamente 121°C. Se hacen pasar continuamente vapores no calentados de NO y aire, sobre la capa de negro de humo, que da vueltas. La concentración de NO en la mezcla de aire y NO es de aproximadamente 5% en volumen. El tiempo de tratamiento es de aproximadamente 4 horas. Después se purga el negro con aire, durante aproximadamente de 45 minutos a 1 hora, a 121°C.

Método C.- Se ponen 600 g de "Regal 600" en un

323684

13 A2



5 cilindro de vidrio Pyrex, de 60 x 10 cm, y se hace girar este cilindro a 2 rpm. Se hace pasar oxígeno seco a través de un generador de ozono, con caudal de aproximadamente 0,28 m<sup>3</sup>/hora, con lo que se transforma en ozono aproximadamente el 2% del oxígeno, produciendo de 3 a 4 g de ozono por hora. Esta corriente se hace pasar a través de un aparato de tratamiento suplementario, a temperatura de 21 a 27°C. Se continúa este tratamiento del negro durante 8 horas.

10 Se determinan las propiedades de cada uno de los negros, obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla 1

15	Marca del negro	Tratamiento	Materias volátiles, %	pH	DFG absorbida por 0,5 g, %	Indice de ácido
	"Regal 600" (con trol)	Ninguno	1,5	7,7	8	-
	1708-46 B	A	6,6	2,7	46	8,7
	1708-46 C-1	B	5,3	2,8	39	9,8
20	1708-42 C	C	3,6	3,1	39	4,0

Los anteriores negros se mezclan con un caucho butilo, cargando los siguientes ingredientes en un mezclador Banbury que trabaja en frío y a 77 rpm.

25 Los productos se retiran 1 minuto después de la obtención de la máxima tenacidad.

Enjay butyl 218 *	<u>Partes</u> 100
Acido esteárico	0,5
Negro	50

30 \* El producto Enjay Butyl 218 es un copolímero de isobutileno con isopreno, producido por la sociedad Enjay Inc.



Después se calienta cada mezcla durante 10 minutos a 149°C en un molino de dos rodillos. A cada mezcla se añaden los siguientes ingredientes, y la molienda en cilindros se efectúa a temperatura de aproximadamente 49 a 71°C.

5

Ingredientes	Partes
Oxido de zinc	5,0
Azufre	2,0
Altax*	1,0
Tuads**	

10

\* El producto Altax es una marca comercial de R. T. Vanderbilt Co., que designa un acelerador a base de disulfuro de benzotiazilo.

15

\*\* Tuads es una marca comercial de R. T. Vanderbilt Co., para agentes reguladores de la vulcanización de los cauchos que contiene una mezcla de disulfuro de tetraetiltiuram y disulfuro de tetrametiltiuram.

20

Las composiciones se vulcanizan a 150°C durante 45 minutos. Los cauchos obtenidos presentan las siguientes propiedades:

323684

13 ABR



Tabla 2

"Regal 600" 1708-46 B 1708-46 C-1 1708-48 E-2

	216	230	223	230
Resistencia a la tracción, temperatura ambiente, Kg/cm <sup>2</sup>	216	230	223	230
Idem. a 100°C, kg/cm <sup>2</sup>	75	93	99	95
Módulo 300%, temperatura ambiente, kg/cm <sup>2</sup>	78	82	66	66
Idem a 100°C, kg/cm <sup>2</sup>	50	55	45	50
Módulo 400%, temperatura ambiente, kg/cm <sup>2</sup>	121	135	107	113
Idem a 100°C, kg/cm <sup>2</sup>	69	82	66	72
Alargamiento, temperatura ambiente, %	600	600	680	630
Idem a 100°C, %	420	440	590	490
Resistencia al desgarre, temperatura ambiente, kg/cm de espesor	35	35	36	37
Idem a 100°C, kg/cm de espesor	21	19	28	26
Rebote de energía recuperada, temperatura ambiente	33,5	34,4	33,9	33,4
Idem a 100°C	67,9	74,6	72,1	72,9
Dureza Shore A 2	62	51	51	56
Angulo de abrasión Akron, índice del volumen	268	209	198	207
Flexión Demattie, kilociclos 25,4 mm	10	17	38	25
Histéresis a la torsión, log "K", baja a 100°C	0,454	0,173	0,396	0,320



Los técnicos apreciarán fácilmente que las composiciones butílicas que contienen los negros de propiedades según la invención no solo son más resistentes, en general, que las composiciones que contienen negros no tratados, sino que también son más flexibles y tienen mejores elasticidades.

#### Ejemplo 2

Unas muestras de un negro de humo de horno, que tiene una superficie al nitrógeno de aproximadamente 115 m<sup>2</sup>/g, un diámetro al microscopio electrónico aproximadamente igual a 23 milimicras, y una proporción de absorción de aceite aproximadamente igual a 125 kg por 100 kg de negro, se tratan con una solución de HNO<sub>3</sub> de concentración variable, añadiéndose todas las veces 110 partes de la solución de HNO<sub>3</sub> a 100 partes en peso de negro, en un recipiente de vidrio. La pasta resultante se agita bien, y luego se tamiza a través de un tamiz de 2,38 mm, para romper los trozos grandes. Después se secan los granos húmedos, durante 24 horas a 127°C, en una estufa con circulación forzada de aire, cuidadosamente ajustada. Se produce una porción de 750 g de negro, en total, para cada una de las concentraciones de ácido, en serie de 0, 5, 10, 12'5, 15 y 25% de HNO<sub>3</sub>. También se prepara una masa de producto usando 220 partes de solución de HNO<sub>3</sub> al 25%, por cada 100 partes en peso de negro.

Se determinan las propiedades de los negros obtenidos, y se registran los siguientes resultados:

# 323684



Tabla 3

"Vulcan 6" tratado con  $\text{HNO}_3$  a concentraciones diversas

5	Tanda nº	Concentración de $\text{HNO}_3$ en la solución	% de volátiles	DFG absorbida por 0,5 g, %	pH	Indice de Superficie ácido, mg KOH/g $\text{N}_2$ , m <sup>2</sup> /g
	(V-1510-2) Control		1,3	9	8	- 112
	3284-16	5	3,9	42	3,00	5,4 114
	3284-13	10	4,9	58	2,70	8,4 118
10	3284-18	12,5	5,1	60	2,70	8,7 116
	3284-14	15	5,6	62	2,55	10,4 129
	3284-17	25	6,2	74	2,50	12,5 122
	3284-28	25(-)	5,7	57,5	2,31	12,1 135

15 (-) Todos los productos se obtienen con 110 partes de solución de  $\text{HNO}_3$  por 100 partes de negro, salvo cuando se usan 220 partes de  $\text{HNO}_3$  en solución por 100 partes de negro.

20 Los negros así obtenidos se incorporan a caucho butilo, según la receta y método indicados en el Ejemplo 1. Se obtienen los siguientes resultados, para los productos vulcanizados a 150°C durante 45 minutos.

Tabla 4

	V-1510-2 (control)	3284-16	3284-13	3284-14	3284-17	3284-28
25	Concentración de $\text{HNO}_3$ , %	-	5	10	15	25 25
	Resistencia a la tracción, temperatura ambiente, kg/cm <sup>2</sup>	203	217	224	231	235 238
30	Módulo a 300%, temperatura ambiente, kg/cm <sup>2</sup>	99	128	133	133	133 133
	Módulo a 400%, temperatura ambiente, kg/cm <sup>2</sup>	147	189	189	190	193 193
	Alargamiento, temperatura ambiente, kg/cm <sup>2</sup>	540	470	480	510	510 510
35	Dureza Shore A	65	65	63	63	62 60
	Histéresis a la torsión, log "K", baja a 100°C	0,457	0,352	0,297	0,282	0,262 0,246



Se observa un notable grado de perfeccionamiento de la resistencia a la tracción, y de la histéresis, en las composiciones vulcanizadas de caucho butilo, cuando se usa como carga un negro de horno tratado por una cantidad tan pequeña como 5,5 partes de  $\text{HNO}_3$  por 100 partes de negro.

Se ha hallado que las soluciones acuosas de  $\text{HNO}_3$  constituyen el agente más satisfactorio para producir las características superficiales de los negros, comunicando, a su vez, propiedades notablemente perfeccionadas a los vulcanizados cargados que son formados con elastómeros relativamente saturados.

El ácido nítrico constituye el agente recomendado para llevar a la práctica la invención, debido a su fácil disponibilidad, facilidad de tratamiento, y a su eficacia. En consecuencia, la realización preferida de la invención se dirige a composiciones de elastómeros relativamente saturados, que contienen como carga generalmente al menos de 20 a 100 partes, por cada 100 partes de producto, de un negro de horno obtenido a partir de aceite, negro que se ha hecho reaccionar, a temperaturas menores de  $232^\circ\text{C}$ , con una solución acuosa que contiene aproximadamente de 5 a 50 partes de  $\text{HNO}_3$  por 100 partes de negro.

#### 25 Ejemplo 3

El producto "Regal 300" es un negro de humo de horno, de bajo módulo, producido por los solicitantes, y que presenta una superficie al nitrógeno aproximadamente igual a  $84 \text{ m}^2/\text{g}$ , un diámetro de partícula al microscopio electrónico aproximadamente igual a 26 milimi-

323684

13 A



cras, y un diámetro de partícula, medido por absorción de aceite, de aproximadamente 26 milimicras, así como un factor de absorción de aceite aproximadamente igual a 90 Kg de aceite por 100 kg de negro. Se mezclan 57 kg de "Regal 300" con 11 kg de solución de ácido nítrico al 70% y 43 kg de agua, en un aparato para producir aglomerados. Las bolitas así producidas se secan en un tambor rotatorio, durante aproximadamente 12 horas a aproximadamente 121°C. Durante la última media hora se lleva la temperatura de secado a 149°C. El negro así producido, todavía no tratado, presenta las siguientes propiedades:

	<u>% de volátiles</u>	<u>pH</u>	<u>DFG absor- bida por 0,5 g %</u>	<u>Indice de ácido</u>
15 SX 750, Regal 300 tra- tado con ácido	4,2	3,1	34	5,5
G.P. 480, Regal 300 no tratado	1,0	8,5	-	-

Una muestra de Regal 300 tratado con ácido se incorpora en caucho butilo, según la receta y método del Ejemplo 1, y después se compara la composición de caucho butilo con otra mezclada de la misma forma, pero que contiene Regal 300 no tratado. Se obtienen los siguientes resultados, para productos vulcanizados a 150°C durante 45 minutos:

Tabla 5

	G.P. 480	Sx 750
Resistencia a la tracción, temperatura ambiente, kg/cm <sup>2</sup>	205	228
Resistencia a la tracción a 100°C, kg/cm <sup>2</sup>	89	92
Módulo a 300%, temperatura ambiente, kg/cm <sup>2</sup>	82	68
Módulo a 300%, a 100°C, kg/cm <sup>2</sup>	56	51
Módulo a 400%, temperatura ambiente, kg/cm <sup>2</sup>	127	40
Módulo a 400%, a 100°C, kg/cm <sup>2</sup>	76	74
Alargamiento, temperatura ambiente, %	560	630
Alargamiento a 100°C, %	440	470
Resistencia al desgarre, temperatura ambiente, kg/cm de espesor	33	35
Resistencia al desgarre a 100°C, kg/cm de espesor	22	20
Rebote, % de energía recuperada, temperatura ambiente	34,6	34,1
Rebote, % de energía recuperada, a 100°C	69,7	72,4
Dureza Shore A 2	62	53
Angulo de abrasión Akron, índice del volumen	280	240
Flexión Demattis, kilociclos 25,4 mm	16	32
Histéresis a la torsión, log "K", baja a 100°C	0,456	0,324

323684



323684



Ejemplo 4

Unas muestras de Regal 600, que es un negro de horno que tiene un factor de absorción de 80 kg de aceite por 100 kg de negro, y un diámetro de partícula de 23 milimicras, al microscopio electrónico, se trata con soluciones de  $HNO_3$ , de concentración variable, según el anterior Ejemplo 2. Los resultados son los siguientes:

Tabla 6

Propiedades del Regal 600 tratado con  $HNO_3$  de concentración variable

10	Producto	Concentración de $HNO_3$ , 110 $HNO_3/100$ de negro, %	% de volátiles	DFG absor- bida por 0,5 g, %	pH	Indice de ácido, mg KOH/g	Superfi- cie al $N_2$ , $m^2/g$
	Regal 600 Control (3284-19)		1,9	6	7,6	-	95,6
15	3284-35	5	3,8	36	3,3	3,1	-
	3284-34	10	4,9	43	2,9	5,8	-
	3284-22	15	5,7	42	3,2	6,4	-
	3284-20	25	6,6	47	3,2	7,6	96,4
20	3284-31	220 partes a 25	7,6	59	2,4	11,4	105

Estos negros se mezclan con caucho butilo, según el Ejemplo 1. Se determinan las propiedades de los vulcanizados obtenidos a 150°C durante 45 minutos. Los resultados son los siguientes:

Tabla 7

	3284-19 (Control)	3284-35	3284-34	3284-22	3284-20	3284-31							
Concentración de HNO <sub>3</sub> , %	-	5	10	15	25	25							
Resistencia a la tracción, temperatura ambiente, kg/cm <sup>2</sup>	194	213	217	208	210	224							
Módulo a 300%, temperatura ambiente, kg/cm <sup>2</sup>	85	94	106	83	84	70							
Módulo a 400%, temperatura ambiente, kg/cm <sup>2</sup>	129	154	164	134	138	127							
Alargamiento, temperatura ambiente, %	540	520	520	550	550	600							
Dureza Shore A	70	65	64	64	63	60							
Histéresis a la torsión, los "K", baja a 100°C	0,446	0,291	0,242	0,254	0,223	0,195							
Flexión Goodrich 100º curso 175	20,6	21,2	22,7	23,8	25,0	26,5							
							Compresión estática, %	20,4	21,4	14,4	15,9	16,1	18,6
Carga 143	17º	12º	13º	14º	18º	26º							
Tiempo 20 min.													



323684

323684

13A



Es evidente la superioridad de las composiciones de caucho butilo que contienen negros que tienen propiedades de carácter crítico. Por ejemplo, se observa que las composiciones que contienen Regal 600 tratado con una solución de  $\text{HNO}_3$  al 15% (3284-22) tienen mejor resistencia a la tracción, mayor tanto por ciento de alargamiento, menor módulo dureza e histéresis también menores, y menor calentamiento que una composición análoga que contenga Regal 600 no tratado. Estos perfeccionamientos confieren al producto propiedades superiores de elasticidad, y mejoran las características de las composiciones butílicas en los usos generales del caucho.

Se observa también que los resultados obtenidos con los negros según la invención son bastante sorprendentes desde el punto de vista técnico. Por ejemplo, es sabido que la oxidación de los negros de horno con oxígeno molecular implica generalmente un aumento considerable del área superficial, lo que puede comunicar propiedades indeseables al caucho. Este aumento de superficie, combinado con la usual y correspondiente disminución del pH, y con el aumento de la proporción de DFG, tiende normalmente a retrasar la vulcanización, o exige cantidades excesivas de agentes de vulcanización, o tiempos muy largos de vulcanización, a veces incluso ambas cosas al tiempo. Por el contrario, las Tablas 3 y 6 indican que, según la invención, no se produce modificación apreciable de la superficie, y los resultados con los cauchos de los Ejemplos 1, 2 y 3 indican claramente que la acidez del negro aumenta, de forma más bien inesperada, en vez de perjudicar a las propiedades físicas de los vulcanizados,

323684

13 AB



sin que sea necesario aumentar de forma apreciable el tiempo de vulcanización o la cantidad de agentes de vulcanización.

5 También se ha incorporado una parte de las muestras de negros de la Tabla 5, a caucho butilo, según el Ejemplo 1, pero sin realizar el calentamiento. Las propiedades de los vulcanizados obtenidos a 150°C durante 45 minutos son las siguientes:

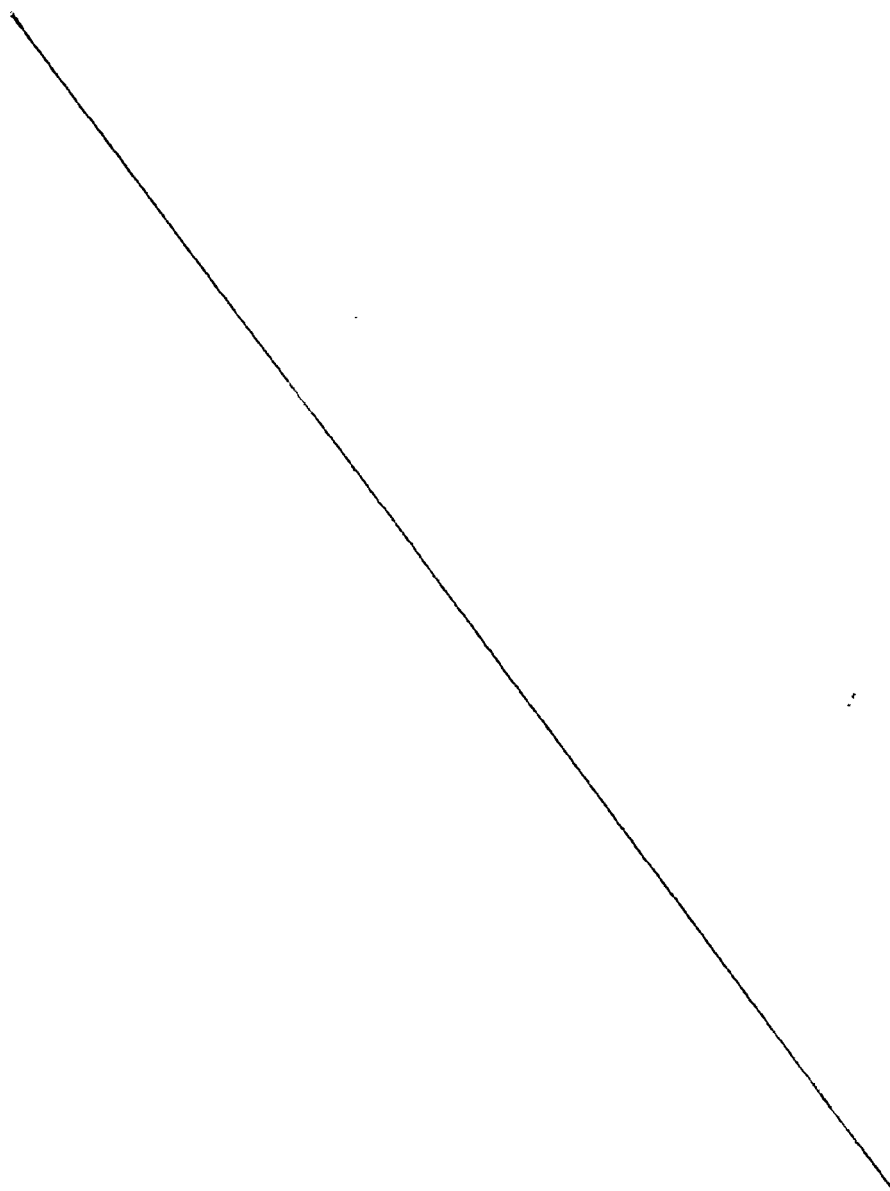


Tabla 8

	3284-19 (Control)	3284-35	3284-34	3284-22	3284-20	3284-31			
Concentración de HNO <sub>3</sub> , %	-	5	10	15	25	25			
Resistencia a la tracción, temperatura ambiente, kg/cm <sup>2</sup>	200	217	228	217	220	228			
Módulo a 300%, temperatura ambiente, kg/cm <sup>2</sup>	73	72	70	67	64	55			
Módulo a 400%, temperatura ambiente, kg/cm <sup>2</sup>	122	129	124	110	108	94			
Alargamiento, temperatura ambiente, %	570	580	620	640	640	690			
Dureza Shore A	69	64	64	64	62	60			
Histéresis a la torsión, log "K", baja a 100°C	0,444	0,418	0,355	0,349	0,302	0,281			
Flexión Goodrich 100°C curso 175 carga 143 Tiempo 20 min.	{	Compresión estática, %		20,6	19,9	22,6	22,6	25,3	27,5
		Compresión dinámica, %		18,4	14,2	14,7	15,1	14,6	20,3
		Permanente, %		25,7	19,2	20,0	22,4	22,3	29,0
Calor acumulado		12º	8º	8,5º	9º	9º	9º	16º	



323684



Estos resultados muestran que no solo se perfeccionan notablemente las propiedades de las composiciones butílicas que contienen negros según la invención, sino que, además, algunas propiedades, tales como la resistencia a la tracción y el módulo, son superiores a los valores de las composiciones de la Tabla 7, tratadas térmicamente. Igualmente, ciertos negros, sobre todo los que son oxidados a baja temperatura y tienen un módulo bajo, son capaces de comunicar un pronunciado perfeccionamiento de la mayoría de las propiedades de las composiciones butílicas, sin exigir tratamiento térmico.

#### Ejemplo 5

Se preparan mezclas de caucho a base de interpolímero de etileno, propileno, y una pequeña cantidad de 2-ciclopentadieno, mezclas que son elastómeras y se pueden vulcanizar con azufre.

Composición 1		Composición 2	
Ingredientes	!partes	Ingredientes	!partes
Polímero	100	Polímero	100
ZnO	5	ZnO	5
Regal 600 (GL-42)	50	1708-46 B*	50
Necton 60	20	Necton 60**	20
Captax	0,5	Captax***	0,5
Thionex	1,5	Thionex****	1,5
Azufre	1,5	Azufre	1,5

\* 1708-46 B significa Regal 600 tratado con ácido nítrico. Sus propiedades se indican en la Tabla 1 del Ejemplo 1.

\*\* Necton 60 es una marca comercial de la sociedad Humble Oil & Refinery Co., y es un aceite para caucho, for-

323684

134



mado por una mezcla de naftalenos y parafinas.

\*\*\* Captax es una marca de R.T. Vanderbilt Co., y es un acelerador a base de mercaptobenzotiazol.

5 \*\*\*\* Thionex es una marca de E.I. du Pont de Nemours and Co., y es un acelerador a base de monosulfuro de tetrametiltiuram.

El método para formar la mezcla es el siguiente:

Se efectúa la mezcla en un molino Banbury, a 49°C:

Tiempos (minutos);

10 0: Se añade el polímero, ácido esteárico, ZnO y la mitad del negro;

2: Se añade la otra mitad del negro, y la totalidad del Necton 60;

15 4: Se vacía el molino, y se forman hojas por calandrado.

Después se divide en dos partes la composición resultante; una de ellas se trata térmicamente durante 10 minutos en un mezclador Banbury, a 155°C; la otra parte se muele durante 10 minutos en un aparato Banbury frío.

20 Después se añaden los ingredientes restantes, a las dos partes, en un molino calentado a 49°C.

Las dos composiciones se vulcanizan a 150°C durante 40 minutos, y se obtienen las siguientes propiedades:

Tabla 9

323684 1348



5		Con tratamien- to térmico		Sin tratamien- to térmico	
		Composi- ción 1	Compo- sición 2	Composi- ción 1	Compo- sición 2
	Resistencia a la tracción, temperatura ambiente, kg/cm <sup>2</sup>	128	175	148	172
	Módulo a 300%, temperatura ambiente, kg/cm <sup>2</sup>	63	72	80	57
10	Módulo a 400%, temperatura ambiente, kg/cm <sup>2</sup>	105	99	111	76
	Alargamiento, Temperatura ambiente, %	450	540	470	610
	Dureza Shore A 2				

15 Por lo que antecede, se observa que los negros según la invención comunican al caucho sensiblemente saturado que los contiene una resistencia a la tracción más elevada, y menores módulos. El término "caucho sensiblemente saturado" se refiere a los elastómeros cuya insaturación no es mayor de aproximadamente el 10% en moles.

20 Se trata sobre todo de elastómeros sintéticos sensiblemente saturados y recientes, como los que se obtienen por copolimerización de etileno, propileno, buteno u otras alfa-monoolefinas, con pequeñas cantidades de un dieno conjugado u otras diolefinas. Tales elastómeros tienen

25 generalmente una insaturación no mayor de aproximadamente el 5% en moles, y a menudo menor incluso del 3%.

30 Por tanto, la presente invención se basa en el descubrimiento de que los negros de humo de horno de estructura poco densa tienen características superficiales específicas, y propiedades perfeccionadas, obtenidas

323684 13 ABR



exclusivamente por efecto de agentes químicos oxidantes, al tiempo que comunican de forma imprevista un notable perfeccionamiento a los elastómeros saturados. Desde luego, la invención admite numerosas modificaciones y variaciones, sin que por ello salga de su ámbito. Por ejemplo, según los ejemplos anteriores, con 50 partes de negro se puede obtener en general el máximo refuerzo de los elastómeros, pero se prefieren cantidades de aproximadamente 10 partes a aproximadamente 100 partes de negro, para obtener un grado importante de refuerzo, prefiriéndose las cantidades de negro comprendidas aproximadamente entre 20 y 70 partes. Además, se pueden usar diversos agentes y diversas técnicas de vulcanización, para las composiciones según la invención. También se pueden incorporar otros ingredientes, tales como aceites, aceleradores, y otros productos bien conocidos por los técnicos.

N O T A

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan objeto de esta Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

1.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones de caucho sintético caracterizadas porque comprenden un elastómero sensiblemente saturado que encierra a título de agente de refuerzo un negro de humo de horno



que tiene las características de superficie y las propiedades siguientes: un contenido de materias volátiles de alrededor de 3 a 8%; un pH comprendido entre aproximadamente 1,5 y 4,0; una absorción de difenil guanidina de alrededor de 25 a 90% para una muestra de 0,5 gramos; un índice de ácido inferior a alrededor de 14, siendo combinado el conjunto de las materias volátiles con el negro por un tratamiento a una temperatura inferior a alrededor de 232°C por medio de un agente químico de oxidación que es más activo que el oxígeno molecular.

2.- Las mejoras de la reivindicación 1, caracterizadas porque el elastómero sensiblemente saturado presenta una insaturación de 10 moles % como máximo.

3.- Las mejoras de la reivindicación 1, caracterizadas porque el elastómero es un polímero del cual al menos 90 moles por ciento provienen del isobutileno.

4.- Las mejoras de la reivindicación 1, caracterizadas porque al menos 90 moles % de polímero provienen de hidrocarburos monoolefínicos.

5.- Las mejoras de la reivindicación 1, caracterizadas porque el negro de horno utilizado presenta una estructura poco densa y una superficie de nitrógeno comprendida entre alrededor de 80 y 130 m<sup>2</sup> por gramo, un factor de absorción del aceite de alrededor de 75 a 130 kg de aceite por 100 kg de negro y un diámetro de partícula medido al microscopio electrónico comprendido entre alrededor de 20 y 35 milimicras.

6.- Las mejoras de la reivindicación 1, caracterizadas porque la composición contiene un elastómero sensiblemente saturado y alrededor de 10 a 100 partes en peso

323684



5 para 100 partes de este elastómero de un negro de humo de  
horno que tiene las propiedades indicadas en las reivindi-  
caciones anteriores habiendo sido tratado este negro por  
una sustancia elegida en el grupo que forman el ácido ní-  
trico, los óxidos nítricos, el ozono y sus mezclas, esto  
a unas temperaturas inferiores a alrededor de 232°C a fin  
de dar a este negro las características y las propiedades  
convenientes.

10 7.-Las mejoras de la reivindicación 1, caracte-  
rizadas porque la composición contiene un negro tratado  
por el ácido nítrico o por un óxido nítrico o por el ozono.

15 8.- Las mejoras de la reivindicación 1, caracte-  
terizadas porque la composición contiene una cantidad de  
negro comprendida entre alrededor de 20 y 70 partes por  
100 partes en peso de elastómeros.

20 9.- Las mejoras de la reivindicación 1, caracte-  
rizadas porque la composición está constituida por un  
elastómero sensiblemente saturado en el cual el grado de  
insaturación es de 10% como máximo y por alrededor de 10  
a 100 partes en peso para 100 partes del elastómero de  
un negro de humo de horno de estructura poco densa que se  
ha hecho reaccionar con 5 a 60 partes de  $\text{HNO}_3$ , siendo efec-  
tuado este tratamiento a una temperatura comprendida entre  
alrededor de 93 y 204°C.

25 10.- Mejoras introducidas en la preparación de  
composiciones de caucho sintético.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-  
tecede, y con los fines que se han especificado.

323684

13 ABR



Esta Memoria consta de treinta y cinco hojas  
escritas por una sola cara.

Madrid, 13 ABR. 1966

P. A.

Alberto de Elzaburr  
Por Poder

BG/.-  
M. C.