



15 jas especiales, así como su propio campo característico de aplicación. Generalmente, los negros de humo son elegidos a base de la propiedad particular que se desea comunicarle a la goma particular que se está mezclando. En algunos casos, la elección de un negro de humo particular para obtener una mejora de una propiedad particular de la goma implica el sacrificio de alguna otra propiedad. En la especialidad, es conocido el empleo de mezclas de dos distintos negros de humo en la mezcla de goma.

20 La presente invención comprende la mezcla de un negro de humo de horno ácido de baja estructura con un negro de humo de horno elegido en el grupo constituido por el negro de horno de alta abrasión (HAF), el negro de horno super-abrasivo (SAF) y el negro de horno super-abrasivo intermedio (ISAF) y el empleo sucesivo de esta mezcla de negros como agente de refuerzo en las composiciones para bandas de rodamiento de neumáticos. Los vulcanizados de neumáticos resultantes poseen ciertas propiedades que son esencialmente las comunicadas por los negros de horno de estructura normal, pero, además, poseen una resistencia al desgarramiento considerablemente superior a temperaturas elevadas. Estos vulcanizados revelan también mejoras en la resistencia a los patinazos y a la tracción debido al módulo y a la dureza ligeramente inferiores de los materiales en los cuales se han empleado dichas mezclas de negro de humo.

35 En general, la presente invención se basa en el descubrimiento de que una composición de goma a la cual se ha añadido una mezcla de dos componentes de negro de humo, uno de los cuales tiene un valor de módulo inferior y un pH inferior al del segundo, tiene un módulo y valores de alargamiento que bajan linealmente con los aumentos de porcentaje del

40



1967

negro de humo de módulo inferior incorporado a la mezcla.

Tambien se ha observado que, cuando la resistencia a la tracción de la composición de goma que contiene el componente de negro de humo de módulo inferior es inferior a la comunicada por el segundo componente de negro de humo, la resistencia a la tracción de la composición varía poco, si acaso, de la resistencia de la composición que contiene el segundo componente de negro de humo, siempre que la cantidad del negro de humo de módulo inferior sea mantenida en la mezcla dentro de proporciones definidas. Pero, lo que es incluso más significativo, se ha descubierto que la composición resultante posee una resistencia al desgarramiento que, en la mayoría de los casos, es superior a la resistencia al desgarramiento de cualquiera de las composiciones que llevan incorporado uno solamente de los componentes de negro de humo.

Por consiguiente, la presente invención proporciona una mezcla de negro de humo que comprende una mezcla de dos negros de humo, el primero de los cuales tiene un valor de módulo inferior y un pH inferior al del segundo y se encuentra presente en la mezcla en una proporción de 5-50 partes en peso cada 100 partes en peso de la mezcla. Sin embargo, se prefiere que este negro de humo de bajo módulo esté presente en menores proporciones, es decir de 10 a 30 partes en peso cada 100 partes en peso de la mezcla, de modo que la mezcla tiene un valor de módulo, elegido previamente, intermedio entre los valores de módulo de los dos negros de humo.

Pueden apreciarse las ventajas de la presente invención mezclando físicamente estos dos negros de humo obtenibles en el comercio, uno de los cuales tiene un módulo y un pH inferior y respectivamente superior a los del otro. Sin embargo, en la práctica, las ventajas de la presente invención se ob-



75 tienen fácilmente dirigiendo dos corrientes de gases que lle-
van negro de humo en adecuadas proporciones - conteniendo ca-
da corriente un negro de humo de un área de superficie, es-
estructura y pH previamente elegidos - sobre una goma en solu-
ción o emulsión, obteniéndose una mezcla básica del negro de
humo que tiene un módulo previamente elegido. Por consiguient-
te, en una batería de reactores, tal mezcla de corrientes de
80 gases requiere que sólo una parte del número total de reacto-
res sea controlada para preparar el producto de módulo infe-
rior, mientras que los reactores restantes son empleados para
obtener el producto de más baja pérdida de abrasión. La mez-
cla de corrientes de gas que llevan negro de humo, ofrece,
85 además, la ventaja adicional de requerir un control menos crí-
tico que el necesario cuando todos los reactores de la batería
son empleados para obtener un producto de un módulo previamen-
te elegido.

Un componente de la nueva mezcla de negro de humo
90 de la presente invención es elegido en el grupo constituido
por negro de horno de alta abrasión, negro de horno super-
abrasivo y negro de horno super-abrasivo intermedio, y es pre-
parado por cualquiera de los procedimientos corrientemente
empleados en la producción de esos tipos de negros de humo de
95 horno. Así, mientras que, en general, todos los negros de hu-
mo de horno son producidos craquizando un hidrocarburo con
empleo del calor producido por la combustión de una parte de
hidrocarburo y/o por la combustión de un segundo hidrocarburo,
existen varios procedimientos operativos por los cuales se ob-
tiene este resultado. Estos distintos procedimientos operati-
vos difieren en primer lugar por la manera cómo los reactivos
son introducidos en el reactor, siendo bien conocidos de las
100 personas expertas en la materia. Tales procedimientos, así co-



105 mo cualesquiera otros por los cuales se obtengan resultados
análogos, pueden ser empleados para preparar este componen-
te particular de negro de humo de la mezcla de la presente
invención.

110 Los negros de humo según la presente invención son
preparados craquizando un hidrocarburo obtenido de una fuen-
te de petróleo que es preferiblemente de elevado contenido
aromático. Ejemplos de materias primas hidrocarbonadas que
pueden ser empleadas son el keroseno, los hidrocarburos del
campo de ebullición de la gasolina, las naftas pesadas y li-
geras, los aceites residuales y de ciclo derivados de una gran
115 variedad de operaciones de destilación, de craquización y de
modificación. Por materias primas hidrocarbonadas, tal como
se usa aquí este término, se entiende cualquiera de las ante-
riores. El combustible hidrocarbonado empleado para producir
el calor de craquización de la materia prima puede ser el
120 mismo o distinto de la materia prima hidrocarbonada. Corrien-
temente, sin embargo, es gas natural, siempre que esté dispo-
nible. El gas mantenedor de la combustión empleado en los pro-
cedimientos anteriores puede ser variado, aunque, corriente-
mente, será un gas que contiene oxígeno libre, como aire, aire
125 enriquecido en oxígeno u oxígeno empleado en cantidades sufi-
cientes para concluir la combustión del combustible hidrocar-
bonado, como es bien sabido en la especialidad.

130 El negro de humo ácido de baja estructura que cons-
tituye una parte componente de la mezcla de negros de humo del
presente descubrimiento tiene un área de superficie de 80-150,
y preferiblemente de 80-120 metros cuadrados por gramo, una
adsorción de difenilguanidina de 30-90 microequivalentes por
gramo y una absorción de aceite, como se ha definido anterior-
mente, de 0,8-1,2, y preferiblemente de 0,85-1,1 cm³. por gra-



135 mo. Tales negros de horno son los que han sido oxidados al grado deseado de acidez por un agente oxidante más fuerte que el aire, como por ejemplo O_3 , HNO_3 , SO_2 , NO_2 , Cr_2O_3 y $KMnO_4$. Estos negros tiene un pH comprendido entre 1,5 y 6.

140 Estas mezclas de negro de humo son empleadas en mezcla con gomas naturales y sintéticas y con mezclas de cualesquiera de dichas gomas. Son de particular importancia como agentes de refuerzo en las composiciones de bandas de rodamiento de neumáticos en las cuales se utilizan gomas y mezclas en solución que los contiene para la fabricación de carcacas y de bandas de rodamiento de neumáticos.

145 Son gomas en solución las gomas preparadas en solución hidrocarbonada en presencia de un catalizador organometálico, como por ejemplo cis-polibutadieno, copolímeros al azar de butadieno/estireno, y polibutadieno polimerizado con organolitio. Estas polimerizaciones en solución son bien conocidas en la especialidad.

155 Son ejemplos de mezclas de goma que pueden ser empleadas el copolímero de goma de butadieno-estireno en mezcla con cis-polibutadieno, goma natural en mezcla con copolímero al azar de butadieno-estireno, copolímero al azar de butadieno-estireno en mezcla con butadieno polimerizado con organolitio, y similares.

EJEMPLO I

160 Se mezclaron mezclas de cis-polibutadieno (un 95% aproximadamente en peso cis) y goma natural con negro de humo de horno super-abrasivo intermedio, un negro de humo de horno ácido de baja estructura y una mezcla de los dos negros de humo para demostrar la ventaja de la mezcla de negro de horno sobre la resistencia al desgarramiento del material de goma.



165 El negro de humo de horno ácido de baja estructura fué pre-
 parado partiendo de una materia prima hidrocarbonada con
 adición de KCl a la zona formadora de carbono, y sometido
 luego a tratamiento con un 5% en peso de HNO₃. Las propieda-
 des de una tanda representativa eran las siguientes : pH, 2,5;
 170 absorción de aceite, 0,94 cm³/gramo; área de superficie de
 nitrógeno, 84 m²/g; materia volátil, 2,5% en peso; adsorción
 de difenilguanidina, 61 microequivalentes/g. Se emplearon las
 siguientes recetas de mezcla:

	<u>Partes en peso</u>		
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
175 <u>Cis</u> -polibutadieno	60	60	60
Goma natural (1 hoja ahumada)	40	40	40
Aceite aromático (Philrich 5)	18	18	18
Negro de humo ISAF	60	45	—
180 Negro de horno ácido de baja estructura	—	15	60
Oxido de cinc	3	3	3
Acido esteárico	3	3	3
Flexamine (1)	1	1	1
BLE-25 (2)	1	1	1
185 Flexzone 3C (3)	1,5	1,5	1,5
Azufre	1,5	1,5	1,5
NOBS especial (4)	0,9	0,9	0,9

- (1) Mezcla física que contiene un 65 por ciento de un producto complejo de reacción de diarilamina-cetona y un 35 por ciento de N,N'-difenil-p-denilendiamina.
- 190 (2) Producto de reacción a alta temperatura de difenilamina y acetona.
- (3) N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina.
- (4) N-oxidietilen-2-benzotiazolsulfenamida.

195 Se molieron y cuaron durante 20 minutos los mate-



riales. El resultado de las determinaciones de resistencia al desgarramiento fueron los siguientes:

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
200 Resistencia al desgarramiento a 93° C., g/cm (5)	56,300	63,500	47,400
(5) ASTM D 624-54. Matriz A.			

Estos datos revelan una esencial mejora de la resistencia al desgarramiento a 93° C. en la muestra que contenía la mezcla de negros de humo. El vulcanizado tenía también un buen equilibrio de propiedades.

EJEMPLO II

Se mezclaron mezclas de un copolímero al azar de 75/25 butadieno/estireno, polimerizado en solución, con los negros de humo del Ejemplo I, para demostrar la ventaja de la mezcla de negro de horno sobre este tipo de material de goma. Se emplearon las siguientes recetas de mezcla.

	<u>Partes en peso</u>		
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
Goma de butadieno/estireno	50	50	50
215 Goma natural (1 hoja ahumada)	50	50	50
Aceite aromático (Philrich 5)	10	10	10
Negro de humo ISAF	45	35	—
Negro de horno ácido de baja estructura	—	10	45
Oxido de cinc	3	3	3
220 Acido esteárico	2	2	2
BIE-25	1	1	1
Flexzone 30	2	2	2
Azufre	1,8	1,8	1,8
Santocure (1)	0,9	0,9	0,9
225 (1) N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida.			



Se molieron y curaron los materiales y se determinaron las propiedades físicas. Las muestras para resistencia a la tracción a 93° C. y resistencia al desgarramiento a 93° C. fueron curadas durante 20 minutos. Todas las otras muestras fueron curadas durante 30 minutos. Los resultados fueron los siguientes:

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
Módulo 300%, kg/cm ² (2)	72	68	56
Tracción, kg/cm ² (2)	247	252	239
235 Alargamiento, % (2)	630	630	680
Tracción a 93° C., kg/cm ² (2)	157	163	118
Δ T, °C.	28,2	27,3	26,4
Resiliencia, % (4)	64,0	65,8	68,2
Dureza Shore A (5)	58,5	57,5	54,5
240 Resistencia al desgarramiento a 93° C. g/cm (6)	41.000	47.300	34.800

(2) ASTM D 412-61T.

(3) ASTM D 623-58.

(4) ASTM D 945-59 (modificado). Oscilógrafo de Yertzley. La muestra de ensayo es un cilindro de un diámetro de 0,7'' mm y de 1'' mm. de altura.

(5) ASTM D 1706-61.

(6) ASTM D 624-54. Matriz A.

También estos datos muestran una mejora de la resistencia al desgarramiento a 93° C. cuando se usó la mezcla de negros de humo. Además, el vulcanizado de la tanda 2 tenía un buen equilibrio de propiedades y una resistencia a la tracción (incluida la resistencia a la tracción a muy alta temperatura) superior a la de los otros vulcanizados.



255

EJEMPLO III

Se mezcló un copolímero al azar de butadieno/estireno similar al empleado en el Ejemplo II con goma natural a base del 50/50 en peso y se mezcló empleando los negros de humo de los Ejemplos anteriores. Se molieron y curaron los materiales durante 30 minutos a 153° C. Las recetas de mezcla y los resultados de las determinaciones de resistencia al desgarramiento fueron los siguientes:

260

Recetas de mezcla, partes en peso

		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
265	Goma de butadieno/estireno	50	50	50
	Hoja ahumada (goma natural)	50	50	50
	Negro de humo ISAF	45	35	—
	Negro de horno ácido de baja estructura	—	10	45
	Aceite aromático (Philrich 5)	10	10	10
270	Oxido de cinc	3	3	3
	Acido esteárico	2	2	2
	BLE-25	1	1	1
	Flexzone 3C	2	2	2
	Azufre	1,8	1,8	1,8
275	Santocure	1,0	1,0	1,2
	Resistencia máxima al desgarramiento a 93° C., g/cm	50.000	59.000	38.400

280

Tambien estos datos demuestran la mejora de la resistencia al desgarramiento a 93° C. cuando se empleó la mezcla de negros de humo. El vulcanizado de la tanda 2 tenía un buen equilibrio de propiedades, como en el caso de la tanda 2 del Ejemplo II.



Se recauchutaron cuatro neumáticos de camión de 10 x 20 para la realización de ensayos de desgarramiento de nervios con cada una de las mezclas moldeadas en un neumático particular. Un buen neumático de ensayo fué montado en la rueda trasera de un camión que llevaba una carga de aproximadamente 1.816 kgs. por neumático. Se le dió una lenta marcha atrás al camión, formando un pequeño ángulo, debajo de un bordillo de hormigón de forma de someter a esfuerzo el nervio exterior del neumático. Se empleó una escala arbitraria de cálculo que iba a 0 a 8, de la siguiente manera :

- 0 - fracaso, los nervios fueron separados por desgarramiento.
- 2 - insuficiente, desgarramientos de mediana profundidad y de más de 2,54 cms. de longitud.
- 4 - regular, desgarramientos de mediana profundidad, de menos de 2,54 cms. de longitud.
- 6 - bueno, desgarramientos pequeños y de poca profundidad.
- 8 - excelente, no se produjeron desgarramientos.

Los valores de desgarramiento de nervios de cada composición fueron los siguientes (representando la media de cuatro resultados) :

	Partes ISAF cada 100 partes de goma	Partes de negro de horno ácido de baja estructura cada 100 partes de goma	Valor de desgarramiento de nervios
310	45	--	3,3
	35	10	7,7
	--	45	4,0

La forma, dimensiones y materiales podrán ser variables y en general, cuanto sea accesorio o secundario,



315 siempre que no altere, cambie o modifique la esencialidad del objeto que se describe.

Los términos en que queda redactada esta Memoria, son ciertos y fiel reflejo del objeto descrito, debiéndose tomar con carácter amplio y nunca en forma limitativa.

320 La entidad solicitante se reserva el derecho de obtención de los oportunos Certificados de Adición complementarios por las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera aconsejar la práctica.

N O T A :

325 1). Procedimiento para la producción de un negro de humo mejorado, para refuerzo de goma, c a r a c t e r i z a d o por mezclarse dos o más negros de humo del tipo de horno que comprenden (a) un negro de humo ácido de baja estructura y (b) cuando menos uno de los siguientes : negro de humo HAF, negro de humo SAF o negro de humo ISAF.

330 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que el negro de humo ácido de baja estructura constituye del 5 al 50 por ciento del peso total del negro de humo.

335 3). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que el negro de humo ácido de baja estructura constituye del 10 al 30 por ciento del peso total del negro de humo así obtenido.

340 4). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que el negro de humo ácido de baja estructura constituye del 22 al 25 por ciento del peso



total de negro de humo así obtenido.

345

5). Procedimiento de mezcla de goma, caracterizado por incorporarse a la goma dos o más distintos negros de humo según se definen en cualquiera de las reivindicaciones 1) a 4).

350

6). Procedimiento según la reivindicación 5), caracterizado por el hecho de que dicha goma es un polibutadieno o una mezcla de goma natural con un copolímero gomoso de butadieno y de estireno.

355

7). Procedimiento para la preparación de un compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 6), caracterizado por comprender la fase de la unión de los dos negros de carbón mientras cada uno se encuentra en suspensión en una corriente de gas.

8). "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE UN NEGRO DE HUMO MEJORADO, PARA REFUERZO DE GOMA". Con prioridad de la Patente norteamericana núm. 479.299 de fecha 12 de Agosto de 1.965.

Todo según queda expuesto en la presente Memoria, que consta de trece hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

MADRID, 8 de Agosto de 1.966.

P. A.