

384006

P.- 45.855

VTH/fw

N. 137/3. SPA

RECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C.

CLASE C-08

SUBCLASE C

**Memoria descriptiva**

12 NOV 1970



para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años

a nombre de KONINKLIJKE ZWAVELZUURFABRIEKEN VOORHEEN  
KETJEN N.V.

entidad / ~~de nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en Nieuwendammerkade 1-3, Amsterdam, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CAUCHOS VULCA-  
NIZADOS ELECTRICAMENTE CONDUCTORES"

(Clase Internacional C08c)

7.11.70

- 1 -

**POOR  
QUALITY**



Esta invención se refiere a un método de preparación de cauchos vulcanizados eléctricamente conductores.

5 Los polímeros y copolímeros utilizados por la industria del caucho tienen una resistencia específica que varía desde  $10^{13}$  a  $10^{16}$  ohm.cm. Para muchos usos, sin embargo, una vez que se ha transformado el elastómero, el producto final (producto vulcanizado) ha de tener propiedades antiestáticas o incluso conductoras.

10 Es imposible dar cifras exactas para los valores de resistencia para los cuales los compuestos de caucho son antiestáticos o eléctricamente conductores. Entre otras cosas, tales valores dependen del método de determinación de la resistividad. Los factores externos ejercen también un cierto efecto. Cualitativamente, 15 puede establecerse que un compuesto de caucho es antiestático si es capaz de descargar las cargas electrostáticas a la misma velocidad con que se generan dichas cargas, de tal modo que no pueden producirse cargas locales que pudieran dar por resultado explosiones en presencia 20 de materiales fácilmente inflamables. Hablando en términos generales, un compuesto de caucho es antiestático si su resistencia específica está comprendida entre  $10^4$  y  $10^8$  ohm.cm, y los compuestos de caucho que tienen una 25 resistencia específica menor de  $10^4$  ohm.cm son eléctricamente conductores.

La resistividad de un compuesto de caucho está determinada principalmente por (1) el polímero o polímeros a partir de los cuales se fabrica el compuesto, 30 (2) el material de carga, y (3) la concentración de mate-



rial de carga en el compuesto.

La influencia del polímero puede ilustrarse por la diferencia en resistividad de volumen o resistencia específica entre un compuesto de caucho natural y un compuesto de caucho estireno-butadieno. Un compuesto de caucho natural cargado con 50 partes en peso de negro SRF --un negro de horno no-conductor-- por cada 100 partes en peso de elastómero, tiene una resistividad de volumen de aproximadamente  $5 \cdot 10^6$  ohm.cm, mientras que la resistividad de volumen de un compuesto de caucho estireno-butadieno cargado con la misma cantidad de negro SRF es mayor de  $10^{12}$  ohm.cm.

Materiales de carga eléctricamente conductores conocidos son negro de acetileno y negro de horno, que tienen un pequeño tamaño de partícula, tal como los negros CF, SAF e ISAF. Un elastómero cargado con 50 partes en peso de un tal negro por cada 100 partes en peso de elastómero tiene una resistividad de volumen del orden de 10 ohm.cm en el caso del caucho natural y  $10^2$  ohm.cm en el caso del caucho estireno-butadieno.

La influencia del tipo de material de carga y de la concentración de dicho material en la conductividad de los compuestos de caucho cargados se ha descrito, entre otros lugares, en R.H.Norman, "Conductive Rubber", 2ª Edición, 1959 (McLaren & Sons Ltd., Londres), Capít. 3.

Se ha encontrado que la incorporación de materiales de carga eléctricamente conductores conocidos en los compuestos elastómeros da lugar a compuestos que son eléctricamente conductores pero que los compuestos

7.11.70

384006

12 NOV 1970

5 elastómeros resultantes tienen altos módulos como resulta-  
do de la naturaleza de estos materiales de carga. La fa-  
bricación de compuestos elastómeros que tengan bajos mó-  
dulos es imposible con los negros eléctricamente conduc-  
tores conocidos. Los materiales de carga que producen com-  
puestos elastómeros que tienen un módulo bajo imparten a  
dichos compuestos propiedades aislantes. La modificación  
de las propiedades mecánicas de compuestos elastómeros  
eléctricamente conductores por incorporación de otros  
10 materiales de carga además de los negros eléctricamente  
conductores en tales compuestos va acompañada de una re-  
ducción considerable de la conductividad. Además, en ta-  
les casos, se deterioran las propiedades de extrusión  
del compuesto no vulcanizado, y esto es una desventaja  
15 para muchas aplicaciones. En consecuencia, existen pocas  
posibilidades de variar las propiedades mecánicas espe-  
cíficas del modo requerido por una variación de la compo-  
sición de los compuestos elastómeros eléctricamente con-  
ductores.

20 La invención propone ahora un método de pre-  
paración de compuestos elastómeros eléctricamente conduc-  
tores que tienen módulos bajos, por incorporación de can-  
tidades relativamente pequeñas de carbón de gasificación  
en los compuestos elastómeros además de los materiales  
25 de carga no-conductores convencionales.

El término carbón de gasificación denota el  
carbón que resulta como sub-producto en los procedimien-  
tos de gasificación conocidos en la técnica para la pre-  
paración de mezclas gaseosas que contienen CO y H<sub>2</sub> a par-  
tir de hidrocarburos por medio de gases que contienen  
30



oxígeno. Procedimientos de gasificación conocidos son el procedimiento de gasificación Shell y el procedimiento de gasificación Texaco. Estos procedimientos se describen, por ejemplo, en "Hydrocarbon Processing", Volumen 46, Núm. 11 (The 1967 Petrochemical Handboock Issue), Noviembre de 1967, página 227 (procedimiento de gasificación Shell) y en "Industrial and Engineering Chemistry", Volumen 48, Núm. 7, págs. 1118-1122 (procedimiento de gasificación Texaco), y también en las Memorias Descriptivas de Patente Británicas Núms. 649645, 703721, 734475, 755946 y 780120, y en las Memorias Descriptivas de Patente Americanas Núms. 2582938, 2665980 y 2914418. Un estudio comparativo de algunos de los procedimientos de gasificación conocidos se encontrará en "Advances in Petroleum Chemistry and Refining", Volumen 10, Capítulo 4, 123-189 (Interscience Publishers, Nueva York, 1965).

El carbón preparado por estos procedimientos conocidos se conoce generalmente como carbón de gasificación y tiene una superficie, determinada por el método BET, de 300-1500 m<sup>2</sup>/g, un volumen de microporos (método N<sub>2</sub>) de 1,0-3,0 ml/g, un volumen de macroporos (porosímetro de Hg) de 2,0-4,0 ml/g, una absorción de aceite de 2,5-5,5 ml/g, un contenido en materias volátiles de 0,1-6,0% en peso y un contenido de cenizas de 0,5-10,0% en peso.

Por la memoria descriptiva de Patente de EE.UU. 2914418 se sabe que el carbón obtenido por el procedimiento de gasificación descrito en dicho lugar es útil en aplicaciones en las que esté indicado un negro de refuerzo de alto módulo o un negro conductor. Sin embargo,

17.12.70

- 5 - 384006



12 NO

se ha encontrado que el uso de carbón de gasificación, en calidad de material de carga para caucho, encuentra muchas objeciones. Aunque el compuesto elastómero que contiene carbón de gasificación como material de carga posee una alta conductividad eléctrica, las propiedades mecánicas del producto final son inaceptables en la práctica en la mayoría de los casos. Más particularmente, la elevada plasticidad, la considerable dureza, el alto módulo y el elevado desprendimiento interno de calor como consecuencia del doblado o flexión repetidos hacen el producto final inadecuado para la mayoría de las aplicaciones. Estas propiedades inaceptables se acusan con una concentración de material de carga tan pequeña como 20 partes en peso de carbón de gasificación por cada 100 partes en peso de elastómero.

Se ha encontrado ahora sorprendentemente que pueden prepararse compuestos elastómeros con propiedades antiestáticas o eléctricamente conductoras excelentes y con las propiedades mecánicas deseadas por adición de 2-15 partes en peso de carbón de gasificación a un compuesto elastómero además de una cantidad convencional de material de carga no-conductor. La cantidad convencional de material de carga varía generalmente entre 40 y 400 partes en peso por cada 100 partes en peso de elastómero.

El material de carga no-conductor utilizado puede ser un material de carga reforzante o un material de carga no-reforzante. Ejemplos de materiales de carga reforzantes son ciertos negros de horno, tales como los negros SRF y APT, y ciertas formas de sílice; ejemplos

384006



112 M

de materiales de carga semi-reforzantes o no-reforzantes son creta, silicato de calcio y ciertos tipos de arcilla.

5 Con el procedimiento de acuerdo con la invención es posible preparar compuestos elastómeros antiestáticos o eléctricamente conductores que tienen propiedades mecánicas diferentes determinadas fundamentalmente por la elección del material de carga no-conductor.

10 En los procedimientos de gasificación, el carbón de gasificación se separa generalmente de la mezcla de gas por medio de ciclones o de una cortina de agua. En el último caso, el carbón podría obtenerse a partir del lodo acuoso, y se conocen diversos procedimientos en la técnica para este fin. Por ejemplo, el carbón se recupera por medio de un líquido auxiliar inmiscible en agua, 15 p.ej., un aceite mineral, heptano o tolueno, y el carbón se obtiene frecuentemente en forma granular. Procedimientos de esta clase se describen, por ejemplo, en la memoria descriptiva de la patente Británica 741135 y en la solicitud de patente holandesa publicada 271293. En el 20 procedimiento de acuerdo con la invención, el carbón de gasificación puede incorporarse en el compuesto elastómero en forma de polvo o en forma granular que no forme polvo fino. Preferiblemente, el carbón se utiliza en la forma granular. El carbón es fácilmente dispersable en 25 la mezcla en tal forma.

En algunos casos puede ser ventajoso ante todo mezclar el carbón de gasificación con el otro material de carga e incorporar la mezcla resultante en el caucho. Esto mejora la velocidad de dispersión. En el 30 caso de compuestos que sean difíciles de transformar,

7.11.70

384006

12 NOV



5 p.ej., los compuestos que contienen caucho de butilo, la dispersión puede facilitarse mezclando previamente el carbón con partes prácticamente iguales en peso de un plastificante que haya de incorporarse en el compuesto de caucho. Si el carbón está en forma granular, esta operación de pre-mezclado puede controlarse de tal modo que se mantenga la forma granular. El carbón se puede utilizar también en una forma en la que esté granulado con aceite.

10 Otra ventaja del método de acuerdo con la invención es que da por resultado compuestos de caucho que tienen propiedades de extrusión notablemente mejoradas. La velocidad y capacidad de extrusión de los compuestos no-vulcanizados preparados de acuerdo con el procedimiento parecen ser mucho mayores que las de aquellos  
15 compuestos a los que no se ha añadido en absoluto carbón de gasificación o en los que el carbón de gasificación se reemplaza por partes iguales en peso de otro carbón eléctricamente conductor, p.ej., negro de acetileno. Después de la extrusión, el hinchamiento del compuesto de  
20 caucho preparado de acuerdo con el procedimiento es reducido. Se observa también una mejora importante en la resistencia a la abrasión.

25 En los procedimientos de gasificación en los que el carbón utilizado en el método de acuerdo con la invención se obtiene como sub-producto, los metales presentes en la materia prima se encuentran en su mayor parte en el carbón de gasificación. Se sabe que la presencia de pequeñas cantidades de metales en un compuesto  
30 de caucho puede dar por resultado una reducción de la re-

384006



sistencia al envejecimiento. Si se requiere, el contenido de metales del carbón de gasificación antes de su incorporación al caucho puede reducirse por métodos convencionales de la técnica. En un método de separación en el que el carbón se obtiene a partir de una suspensión acuosa, el contenido de metales es generalmente tan reducido que no se observan efectos perjudiciales del mismo sobre el caucho.

La invención se ilustrará con detalle con referencia a los ejemplos que siguen.

En estos ejemplos, se utilizó un carbón de gasificación que tenía las propiedades siguientes:

Superficie B.E.T.: 960 m<sup>2</sup>/g

Absorción de aceite: 3,25 ml/g (ftalato de dibutilo)

Contenido de materias volátiles: 1,2%

Contenido de cenizas: 0,7%

#### Ejemplo 1

Cinco mezclas de caucho natural, la composición de las cuales se da en partes en peso en la tabla A, se prepararon en un mezclador cerrado "Benbury".

**384006**



Tabla A

| Mezcla                             | a   | b   | c   | d   | e   |
|------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| NR-SS Núm 1                        | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| ZnO                                | 5   | 5   | 5   | 5   | 5   |
| Acido esteárico                    | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   |
| KETJENBLACK SRF-WP                 | 50  | 45  | 45  | 45  | 40  |
| Carbón de gasificación             | -   | 5   | -   | -   | 10  |
| Negro de acetileno<br>(Shawinigan) | -   | -   | 5   | -   | -   |
| Vulcan XC 72 (Cabot)               | -   | -   | -   | 5   | -   |

NR-SS Núm 1 es un producto comercial (caucho natural "Smoked Sheet No. 1" -- "Hoja Ahumada Núm. 1"). KETJENBLACK SRF es un negro comercialmente asequible fabricado por Ketjen Carbon N.V. VULCAN XC 72 es un negro comercialmente asequible fabricado por Cabot Corporation.

Cada una de las mezclas contenía 50 partes en peso de material de carga negro por 100 partes en peso de caucho. En el caso de las mezclas b y c, en comparación con la mezcla a, 5 y 10 partes en peso de KETJENBLACK SRF, respectivamente, se reemplazaron por 5 y 10 partes en peso de carbón de gasificación. En las mezclas c y d, en comparación con la mezcla b, 5 partes en peso de KETJENBLACK SRF se reemplazaron por partes iguales en peso de un negro que tenía una conductividad eléctrica satisfactoria.

0,5 partes en peso de MBTS (bis-2-benzotiazolildisulfuro) y 2,5 partes en peso de azufre se incor-



12

poraron a cada una de las 5 mezclas resultantes en un cilindro mezclador abierto "Troester". Las mezclas resultantes se vulcanizaron a 145°C durante 30 minutos. Las propiedades mecánicas de los vulcanizados se determinaron por los procedimientos normalizados convencionales en la tecnología del caucho. La viscosidad Mooney, el quemador Mooney y las características de extrusión se refieren a la mezcla sin vulcanizar. La resistividad de volumen se determinó de acuerdo con DIN 53596. Los valores Mooney se determinaron de acuerdo con ASTM D 1646-67; la dureza se determinó de acuerdo con ASTM D 2240-64 T; el módulo, la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura, de acuerdo con ASTM D 412-66; la resistencia al desgarramiento, de acuerdo con DIN 5603; la elasticidad de rebote, por medio del Tripsómetro Dunlop de acuerdo con B.S. (Norma Británica) 903A8-A; la resistencia a la abrasión, por medio del medidor de resistencia a la abrasión de Akron, de acuerdo con la Norma Británica 903A9-C; la acumulación de calor y la deformación permanente, por medio del Flexómetro Goodrich a una temperatura de 100°C, con una carga de 10,9 kg y una carrera de 0,445 cm, de acuerdo con ASTM 623-62A. Las propiedades de extrusión se determinaron con una máquina de extrusión "Troester" (tipo HL St.30) a una velocidad del tornillo de 30 r.p.m. y con una abertura de extrusión de 5 mm. Los valores encontrados se dan en la Tabla B.

384000

Tabla B

| Mezcla   | a     | b     | c     | d     | e     |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| Densidad relativa, g/ml                                      | 1,132 | 1,133 | 1,134 | 1,135 | 1,136 |
| Viscosidad Mooney, ML (1+4)<br>100°C                         | 60    | 70    | 66    | 66    | 91    |
| Quemado Mooney ML-1 ( $\Delta=10$ ),<br>145°C, min.          | 6,6   | 5,8   | 6,2   | 6,2   | 5,1   |
| Dureza, ° Shore A  | 59    | 62    | 61    | 60    | 65    |
| Módulo 300%, kg/cm <sup>2</sup>                              | 114   | 137   | 128   | 119   | 142   |
| Resistencia a la tracción kg/cm <sup>2</sup>                 | 263   | 259   | 261   | 263   | 237   |
| Allargamiento a la rotura, %                                 | 530   | 505   | 515   | 530   | 475   |
| Resistencia al desgarramiento (Delft),<br>kg/cm <sup>2</sup> | 133   | 129   | 83    | 122   | 137   |
| Rebote, %  | 64,7  | 57,5  | 63,4  | 62,2  | 50,0  |
| Abrasión, cm <sup>3</sup> /10 <sup>6</sup> rev.              | 466   | 360   | 478   | 437   | 294   |
| Acumulación de calor, °C                                     | 11,4  | 14,1  | 10,6  | 11,0  | 22,1  |
| Deformación permanente, %                                    | 3,8   | 2,6   | 3,2   | 4,1   | 10,0  |



384000

Tabla B (continuación)

| Mezcla   | a                 | b    | c                 | d                 | e    |
|--|-------------------|------|-------------------|-------------------|------|
| Resistividad de volumen, ohm.cm.                   | $3,5 \times 10^6$ | 260  | $5,5 \times 10^5$ | $4,6 \times 10^4$ | 50   |
| Velocidad de extrusión, cm/min                     | 166               | 169  | 166               | 164               | 190  |
| Hinchamiento de extrusión (directo), %             | 97                | 88   | 103               | 111               | 78   |
| Hinchamiento de extrusión (después de 24 horas), % | 100               | 90   | 106               | 114               | 79   |
| Capacidad de extrusión, ml/min                     | 64,2              | 62,3 | 66,2              | 68,0              | 66,2 |

384000

7.11.70





12 NOV

5           Está totalmente claro, a la vista de los resultados, que las mezclas de acuerdo con la invención (b y e) son apreciablemente mejores que las otras mezclas en lo que se refiere a conductividad, características de extrusión y abrasión.

Ejemplo II

10           Cuatro mezclas de caucho natural, cuya composición se indica en partes en peso en la Tabla C, se prepararon de una manera similar al Ejemplo I. En este caso se incorporó también a las mezclas un plastificante (Dutrex-55, un producto Shell). En la mezcla de acuerdo con la invención (mezcla b), el carbón de gasificación se mezcló con partes iguales en peso del plastificante antes de  
15           incorporarse a la mezcla de caucho. La mezcla carbón / plastificante resultante fue capaz de incorporarse rápidamente y uniformemente en la mezcla de caucho.

20           Se determinaron las propiedades de extrusión y los valores Mooney del compuesto sin vulcanizar. Las restantes propiedades se determinaron después de vulcanización durante 30 minutos a 145°C. Los valores encontrados se dan también en la Tabla C.

384006

Tabla C

| Mezcla                                | a     | b     | c     | d     |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| NR-SS Núm. 1                          | 100   | 100   | 100   | 100   |
| ZnO                                   | 5     | 5     | 5     | 5     |
| Ácido esteárico                       | 3     | 3     | 3     | 3     |
| KETJENBLACK SRF-7P                    | 50    | 45    | 45    | 45    |
| Carbón de gasificación                | -     | 5     | -     | -     |
| Negro de acetileno                    | -     | -     | 5     | -     |
| Vulcan XC 72                          | -     | -     | -     | 5     |
| DUTREX-55                             | 5     | 5     | 5     | 5     |
| MBTS                                  | 0,6   | 0,6   | 0,6   | 0,6   |
| Azufre                                | 2,5   | 2,5   | 2,5   | 2,5   |
| Densidad relativa g/ml                | 1,129 | 1,126 | 1,127 | 1,126 |
| Viscosidad Mooney, ML(1+4), 100°C     | 56    | 64    | 57    | 57    |
| Tuermado Mooney, ML(Δ=10), 145°C, min | 7,2   | 5,6   | 7,4   | 7,1   |
| Dureza, °Shore A                      | 57    | 60    | 58    | 57    |
| Módulo 300%, kg/cm <sup>2</sup>       | 103   | 119   | 107   | 108   |

384000

7.11.70

- 15 -



12



Tabla G (continuación)

| Mezcla  | a                   | b    | c                   | d                   |
|---|---------------------|------|---------------------|---------------------|
| Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup>             | 261                 | 234  | 247                 | 241                 |
| Alargamiento a la rotura, %                               | 555                 | 510  | 540                 | 535                 |
| Resistencia al desgarramiento (Delft), kg/cm <sup>2</sup> | 127                 | 128  | 136                 | 134                 |
| Rebote, %   | 64,2                | 59,4 | 64,2                | 64,6                |
| Abrasión, cm <sup>3</sup> /10 <sup>6</sup> rev.           | 435                 | 342  | 428                 | 414                 |
| Acumulación de calor, gC                                  | 10,4                | 13,1 | 13,0                | 11,2                |
| Deformación permanente, %                                 | 3,9                 | 4,1  | 5,3                 | 4,7                 |
| Extrusión, cm/min   | 154                 | 160  | 148                 | 155                 |
| Hinchamiento de extrusión (directo), %                    | 126                 | 113  | 134                 | 120                 |
| Hinchamiento de extrusión (después de 24 horas), %        | 131                 | 115  | 139                 | 124                 |
| Capacidad de extrusión, ml/min                            | 68,2                | 66,9 | 67,9                | 66,9                |
| Resistividad de volumen, ohm.cm                           | 4,1x10 <sup>6</sup> | 50   | 2,2x10 <sup>5</sup> | 5,0x10 <sup>4</sup> |

384000



Los resultados muestran claramente la conductividad sorprendentemente satisfactoria y las propiedades mejoradas de extrusión de la mezcla de acuerdo con la invención (mezcla b).

5

Ejemplo III

10

Se prepararon 7 mezclas basadas en caucho de estireno-butadieno de una manera similar a la del Ejemplo I. La composición de las mezclas en partes en peso se da en la Tabla D. Las mezclas se vulcanizaron a 150°C durante 60 minutos. Se determinaron las diversas propiedades de las mezclas sin vulcanizar y de las mezclas vulcanizadas. Los valores se dan también en la tabla D.

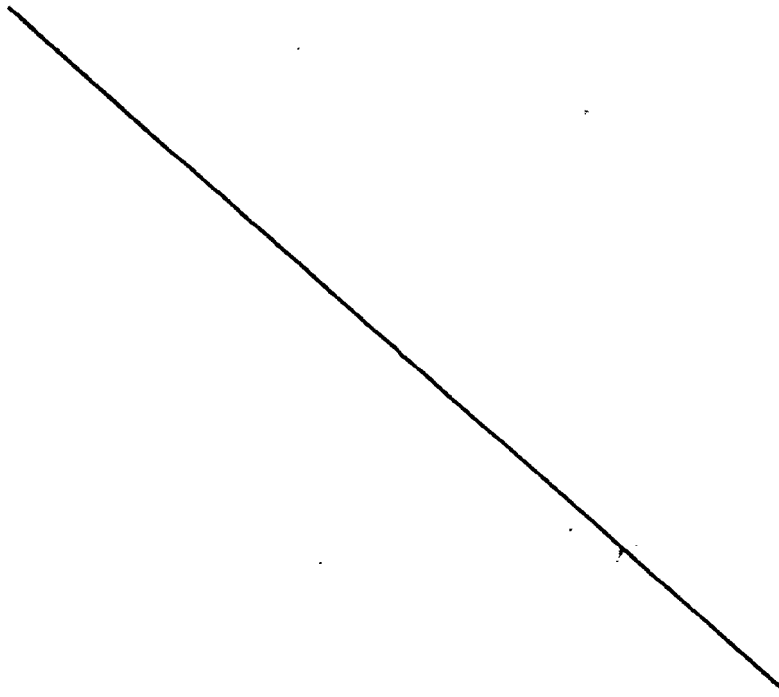


TABLA D

| Mezcla  | a     | b     | c     | d     | e     | f     | g     |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SBR 1502  | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   |
| ZnO   | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     |
| Acido esteárico                                     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     |
| Santocure NS  | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     |
| Azufre  | 1,75  | 1,75  | 1,75  | 1,75  | 1,75  | 1,75  | 1,75  |
| KETJENBLACK SRF                                     | 50    | 45    | 45    | 45    | 40    | 30    | 30    |
| Carbón de gasificación                              | -     | 5     | -     | -     | 10    | -     | -     |
| Negro de acetileno                                  | -     | -     | 5     | -     | -     | 20    | -     |
| Vulcan XC 72  | -     | -     | -     | 5     | -     | -     | 20    |
| Densidad relativa, g/ml                             | 1,146 | 1,151 | 1,153 | 1,149 | 1,155 | 1,152 | 1,152 |
| Viscosidad Mooney, ML(1+4), 100°C                   | 66    | 81    | 75    | 73    | 105   | 76    | 83    |
| Quemado Mooney, ML-1<br>( $\Delta=10$ ), 145°C, min | 13,7  | 10,9  | 14,0  | 14,3  | 11,1  | 15,5  | 16,1  |
| Dureza, °Shore A                                    | 63    | 66    | 64    | 65    | 70    | 67    | 66    |
| Módulo 300%, kg/cm <sup>2</sup>                     | 154   | 189   | 159   | 160   | 223   | 176   | 177   |
| Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup>       | 255   | 250   | 245   | 249   | 256   | 232   | 258   |



384006

Tabla D (continuación)

| Mezcla  | a          | b                 | c                    | d                    | e    | f                 | g                 |
|---|------------|-------------------|----------------------|----------------------|------|-------------------|-------------------|
| Alargamiento a la rotura, %                               | 465        | 400               | 445                  | 430                  | 350  | 410               | 440               |
| Resistencia al desgarramiento (Delft), kg/cm <sup>2</sup> | 43         | 48                | 46                   | 42                   | 48   | 48                | 45                |
| Rebote, %   | 58,3       | 52,4              | 58,6                 | 56,9                 | 44,7 | 56,5              | 52,3              |
| Abrasión, cm <sup>3</sup> /10 <sup>6</sup> rev.           | 196        | 152               | 188                  | 190                  | 150  | 192               | 156               |
| Acumulación de calor, °C                                  | 19,7       | 25,2              | 20,8                 | 19,5                 | 29,6 | 21,4              | 24,5              |
| Deformación permanente, %                                 | 2,2        | 2,4               | 2,0                  | 1,8                  | 2,9  | 2,2               | 2,4               |
| Resistividad de volumen, ohm.cm.                          | $>10^{12}$ | $3,2 \times 10^3$ | $5,3 \times 10^{10}$ | $3,2 \times 10^{10}$ | 110  | $2,0 \times 10^6$ | $2,4 \times 10^4$ |
| Velocidad de extrusión, cm/min                            | 109        | 130               | 119                  | 120                  | 145  | 139               | 142               |
| Hinchamiento de extrusión (directo), %                    | 141        | 118               | 134                  | 133                  | 93   | 101               | 105               |
| Hinchamiento de extrusión (después de 24 h), %            | 162        | 126               | 151                  | 148                  | 95   | 108               | 111               |
| Capacidad de extrusión, ml/min                            | 51,8       | 55,6              | 54,5                 | 54,8                 | 54,9 | 54,8              | 57,1              |

384006





Santocure NS es un acelerador comercialmente  
asequible, fabricado por Monsanto.

5 En el caso del SBR, asimismo, las mezclas  
de acuerdo con la invención (mezclas b y e) son superio-  
res a las otras mezclas en lo que se refiere a conducti-  
vidad, propiedades de extrusión, y abrasión. La compara-  
ción de las restantes propiedades muestra que las mezclas  
de acuerdo con la invención son generalmente algo más rí-  
gidas, aumentando la rigidez con el contenido en carbón  
10 de gasificación. Si se considera el módulo en conexión  
con las otras propiedades, esta rigidez algo mayor de los  
compuestos de acuerdo con la invención, más particularmen-  
te como resultado de los contenidos más bajos en carbón  
de gasificación, no presenta desventaja alguna práctica-  
15 mente para la totalidad de los usos para los que son ade-  
cuadas todas las demás mezclas con respecto a sus propie-  
dades mecánicas.

#### Ejemplo IV

20 Se repitió el Ejemplo III con respecto a las  
mezclas a-d, excepto que se añadieron también 5 partes en  
peso de plastificante (DUREX-55) por cada 100 partes en  
peso de SBR. En el caso de la mezcla b, el carbón de ga-  
sificación se mezcló previamente con el plastificante.

25 Las propiedades de caucho de las mezclas re-  
sultantes, determinadas de la manera convencional, se in-  
dican en la Tabla E.



Tabla E

| Mezcla  | a          | b                 | c          | d                    |
|---|------------|-------------------|------------|----------------------|
| Densidad relativa g/ml                                    | 1,144      | 1,147             | 1,148      | 1,148                |
| Viscosidad Mooney ML(1+4), 100°C                          | 67         | 73                | 63         | 68                   |
| Memado Mooney ML-1 ( $\Delta=10$ ), 150°C, min            | 15,5       | 13,2              | 12,6       | 13,0                 |
| Dureza, °Shore A  | 61         | 64                | 62         | 61                   |
| Módulo 300%, kg/cm <sup>2</sup>                           | 120        | 149               | 117        | 113                  |
| Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup>             | 208        | 231               | 223        | 219                  |
| Alargamiento a la rotura, %                               | 470        | 470               | 510        | 510                  |
| Resistencia al desgarramiento (Delft), kg/cm <sup>2</sup> | 50         | 50                | 45         | 50                   |
| Rebote, %   | 59,5       | 52,9              | 58,4       | 56,6                 |
| Abrasión, cm <sup>3</sup> /10 <sup>6</sup> rev.           | 270        | 200               | 271        | 221                  |
| Acumulación de calor, °C                                  | 19,4       | 23,2              | 19,7       | 22,5                 |
| Deformación permanente, %                                 | 2,7        | 3,0               | 2,9        | 2,7                  |
| Resistividad de volumen, ohm.cm.                          | $>10^{12}$ | $5,0 \times 10^3$ | $>10^{12}$ | $3,7 \times 10^{11}$ |
| Velocidad de extrusión cm/min                             | 111        | 142               | 126        | 127                  |
| Hinchamiento de extrusión (directo), %                    | 142        | 110               | 134        | 133                  |
| Hinchamiento de extrusión (después de 24 h), %            | 165        | 117               | 154        | 150                  |
| Capacidad de extrusión, ml/min.                           | 52,7       | 58,4              | 57,9       | 57,8                 |



Ejemplo V

Se prepararon 8 mezclas de SBR por un procedimiento de mezclado similar al descrito en el Ejemplo I, indicándose la composición en partes en peso en la Tabla F. El MBTS, DEG (difenilguanidina) y azufre se mezclaron en un cilindro mezclador abierto. El Antioxidante MB es un producto comercial fabricado por Bayer. KETJEN-WHITE SI 200 es un material de carga reforzador de sílice fabricado por Koninklijke Zwavelzuurfabrieken voorheen Ketjen N.V.

En este ejemplo, se añadió el negro eléctricamente conductor sin reducir la cantidad de material de carga no-conductor proporcionalmente.

En la preparación de las mezclas b, c y d, el carbón de gasificación se añadió de nuevo después de ser mezclado con partes iguales en peso de plastificante (Dutrex-55), con objeto de obtener compuestos que tuviesen aproximadamente la misma dureza que los de las mezclas e-h. Los compuestos se vulcanizaron a 150°C durante 45 minutos. Las diversas propiedades de los compuestos sin vulcanizar y vulcanizados se dan también en la Tabla F. En este caso, la abrasión se determinó de acuerdo con DIN 53516 (Abrasión DVM).



23 DIC

Tabla F

| Mezcla                               | a     | b     | c     | d     | e     | f     | g     | h     |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SBR 1509                             | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   |
| ZnO (activo)                         | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     |
| Acido esteárico                      | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     |
| Antioxidante MB                      | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     |
| Diethylenglicol                      | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     |
| Trietanolamina                       | 0,5   | 0,5   | 0,5   | 0,5   | 0,5   | 0,5   | 0,5   | 0,5   |
| KETJENWHITE SI 200                   | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    |
| MBTS                                 | 0,8   | 0,8   | 0,8   | 0,8   | 0,8   | 0,8   | 0,8   | 0,8   |
| DPG                                  | 1,2   | 1,2   | 1,2   | 1,2   | 1,2   | 1,2   | 1,2   | 1,2   |
| Azufre                               | 2,5   | 2,5   | 2,5   | 2,5   | 2,5   | 2,5   | 2,5   | 2,5   |
| Carbón de gasificación               | -     | 10    | 12,5  | 15    | -     | -     | -     | -     |
| Negro de acetileno                   | -     | -     | -     | -     | 10    | 20    | -     | -     |
| Vulcan XG 72                         | -     | -     | -     | -     | -     | -     | 10    | 20    |
| Densidad relativa g/ml               | 1,174 | 1,191 | 1,188 | 1,193 | 1,201 | 1,232 | 1,202 | 1,229 |
| Viscosidad Mooney, ML(1+4),<br>125°C | 85    | 135   | 142   | 170   | 106   | 127   | 113   | 136   |

17.12.70

384006

Tabla F (continuación)

| Mezcla   | a                 | b                 | c    | d    | e                 | f                 | g                 | h                 |
|--|-------------------|-------------------|------|------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Quemado Mooney, MI-1 ( $\Delta=10$ ),<br>125°C, min          | 10,4              | 10,3              | 9,7  | 10,1 | 9,6               | 9,3               | 10,7              | 11,7              |
| Dureza, ° Shore A  | 71                | 77                | 78   | 80   | 76                | 78                | 77                | 81                |
| Módulo 300%, kg/cm <sup>2</sup>                              | 36                | 58                | 67   | 74   | 58                | 92                | 59                | 89                |
| Resistencia a la tracción<br>kg/cm <sup>2</sup>              | 223               | 227               | 227  | 213  | 230               | 233               | 232               | 220               |
| Alargamiento a la rotura, %                                  | 645               | 645               | 630  | 590  | 605               | 545               | 600               | 550               |
| Resistencia al desgarramiento<br>(Delft), kg/cm <sup>2</sup> | 57                | 62                | 61   | 64   | 55                | 54                | 57                | 54                |
| Rebote, %  | 37,5              | 30,0              | 29,4 | 27,1 | 37,2              | 34,6              | 34,8              | 33,3              |
| Abrasión DVM, mm <sup>3</sup>                                | 179               | 169               | 167  | 166  | 166               | 166               | 170               | 160               |
| Resistividad de volumen<br>ohm.cm                            | $4,2 \times 10^9$ | $5,3 \times 10^5$ | 370  | 120  | $2,7 \times 10^9$ | $8,3 \times 10^9$ | $4,9 \times 10^9$ | $9,8 \times 10^9$ |
| Velocidad de extrusión,<br>cm/min                            | 106               | n.d.              | n.d. | 129  | n.d.              | n.d.              | n.d.              | 111               |
| Hinchamiento de extrusión<br>(directo), %                    | 120               | n.d.              | n.d. | 43   | n.d.              | n.d.              | n.d.              | 72                |
| Hinchamiento de extrusión<br>(después de 24 horas), %        | 120               | n.d.              | n.d. | 43   | n.d.              | n.d.              | n.d.              | 72                |
| Capacidad de extrusión, ml/min                               | 45,7              | n.d.              | n.d. | 36,2 | n.d.              | n.d.              | n.d.              | 37,5              |
| n.d. = no determinado  |                   |                   |      |      |                   |                   |                   |                   |



394006



De los resultados anteriores puede deducirse que las mezclas de acuerdo con la invención (b, c y d) tenían mejores propiedades de extrusión y mucho mejor conductividad que los otros compuestos.

5

Ejemplo VI

Se repitió el Ejemplo V con respecto a las mezclas a, b, c, d, f y g, excepto que el material de carga no-conductor utilizado fue 100 partes en peso de una arcilla (Franclay A, un producto comercial fabricado por Franterre) en vez de 50 partes en peso de sílice, y que no se añadió nada de trietanol-amina.

10

Las propiedades de estas 6 mezclas se dan en la Tabla G.

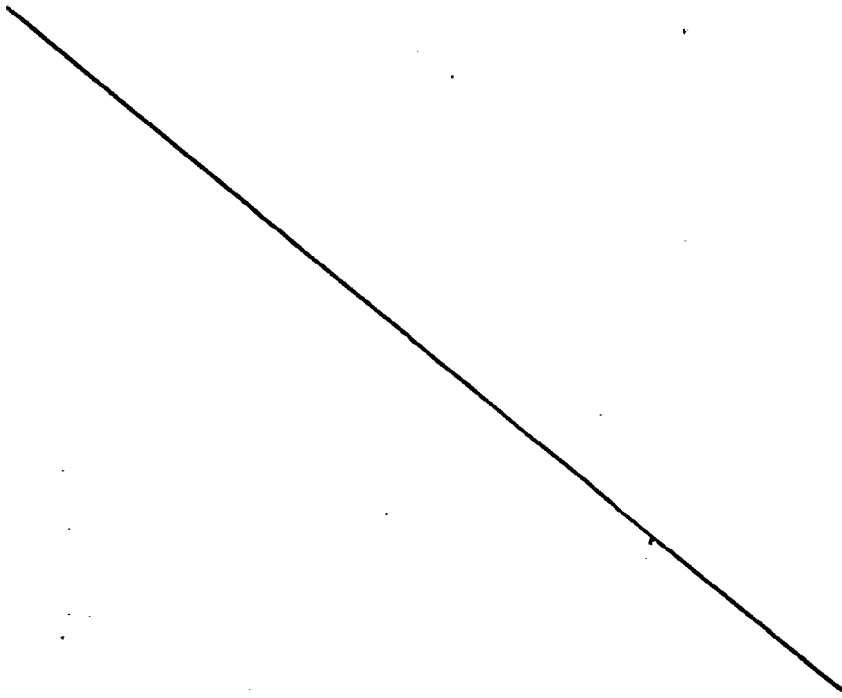


Tabla G

| Mezcla  | a                 | b     | c     | d     | e                 | f                |
|---|-------------------|-------|-------|-------|-------------------|------------------|
| Densidad relativa, g/ml                                   | 1,387             | 1,374 | 1,380 | 1,379 | 1,419             | 1,420            |
| Viscosidad Mooney, ML (1+4), 125°C                        | 36                | 48    | 54    | 60    | 55                | 57               |
| Juegado Mooney, ML-1 ( $\Delta=10$ ), 125°C, min          | 8,0               | 8,5   | 8,4   | 8,7   | 6,9               | 8,6              |
| Dureza, °Shore A  | 67                | 70    | 71    | 73    | 75                | 75               |
| Módulo 300%, kg/cm <sup>2</sup>                           | 30                | 50    | 55    | 60    | 69                | 75               |
| Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup>             | 150               | 166   | 160   | 157   | 146               | 153              |
| Alargamiento a la rotura, %                               | 615               | 620   | 605   | 590   | 500               | 495              |
| Resistencia al desgarramiento (Delft), kg/cm <sup>2</sup> | 28                | 34    | 37    | 39    | 42                | 39               |
| Rebote, %   | 46,7              | 34,4  | 31,8  | 29,9  | 37,4              | 36,4             |
| Abrasión DVM, mm <sup>3</sup>                             | 438               | 416   | 422   | 424   | 391               | 401              |
| Resistividad de volumen, ohm.cm                           | >10 <sup>12</sup> | 330   | 70    | 40    | >10 <sup>12</sup> | 10 <sup>12</sup> |
| Velocidad de extrusión, cm/min                            | 122               | n.d.  | n.d.  | 179   | n.d.              | 155              |
| Hinchamiento de extrusión (directo), %                    | 125               | n.d.  | n.d.  | 52    | n.d.              | 62               |
| Hinchamiento de extrusión (después de 24 horas), %        | 128               | n.d.  | n.d.  | 52    | n.d.              | 64               |
| Capacidad de extrusión, ml/min                            | 53,8              | n.d.  | n.d.  | 53,5  | n.d.              | 49,3             |

n.d. = no determinado





### Ejemplo VII

Se prepararon 2 mezclas basadas en caucho de neopreno. La composición en partes en peso se da en la Tabla II. Los ingredientes se mezclaron en el mezclador Banbury excepto el ZnO y el acelerador. Los últimos se incorporaron a las mezclas en el cilindro mezclador abierto. Se vulcanizaron las mezclas a 150°C durante 45 minutos. Las propiedades de las mezclas, determinadas antes y después de la vulcanización se dan también en la Tabla II. El acelerador Na-22 es un producto comercial fabricado por Dupont.

Tabla II

| Mezcla   | a   | b   |
|--|-----|-----|
| 15 Neopreno W                                  | 100 | 100 |
| ZnO  | 5   | 5   |
| MgO  | 4   | 4   |
| Acido esteárico                                | 0,5 | 0,5 |
| Penil- $\beta$ -naftilamina                    | 2   | 2   |
| 20 KETJENBLACK SRF-WP                          | 50  | 45  |
| Carbón de gasificación                         | -   | 5   |
| Dutrex 55                                      | 10  | 10  |
| Monosulfuro de tetrametilthiouranilo           | 0,5 | 0,5 |
| Na-22  | 0,5 | 0,5 |
| 25 Viscosidad Mooney, ML(1+4), 125°C           | 43  | 70  |
| Memado Mooney ML-1 ( $\Delta=10$ ), 125°C, min | 9,1 | 7,2 |
| Dureza, °Shore A                               | 65  | 71  |
| Módulo 200%, kg/cm <sup>2</sup>                | 105 | 142 |
| Resistencia a la tracción, kg/cm <sup>2</sup>  | 212 | 216 |
| 30 Alargamiento a la rotura, %                 | 375 | 300 |



Tabla H (continuación)

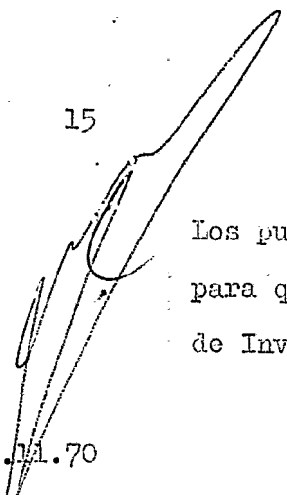
| Muestra   | a                    |      |
|---|----------------------|------|
| Resistencia al desgarramiento (Delft), kg/cm <sup>2</sup> | 52                   | 49   |
| Rebote, %   | 53,7                 | 45,2 |
| Acumulación de calor, °C                                  | 22,3                 | 27,5 |
| Deformación permanente, %                                 | 2,1                  | 1,2  |
| Resistividad de volumen, ohm.cm.                          | 1,8x10 <sup>10</sup> | 690  |
| Velocidad de extrusión, cm/min                            | 130                  | 145  |
| Hinchamiento de extrusión (directo), %                    | 106                  | 75   |
| Hinchamiento de extrusión (después de 24 h.), %           | 115                  | 79   |
| Capacidad de extrusión, ml/min                            | 52,5                 | 49,6 |

De la Tabla H se puede deducir, evidentemente, que la resistividad de volumen del caucho de neopreno se reduce también notablemente si 5 partes de las 50 partes de negro no-conductor se reemplazan por 5 partes de carbón de gasificación por cada 100 partes en peso de caucho.

Esta Solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda el 3 de octubre de 1969, bajo el número 6914953, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

15



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

7.11.70

12 NO



tes:

1.- Un procedimiento para la preparación de cauchos vulcanizados eléctricamente conductores, caracterizado porque se mezclan los siguientes componentes (1) 100 partes en peso de elastómero (2) 40 a 400 partes en peso de material de carga no conductor; (3) 2 a 15 partes en peso de carbón de gasificación obtenido como subproducto en el procedimiento conocido para la preparación de una mezcla gaseosa que contiene monóxido de carbono e hidrógeno por gasificación de hidrocarburos por medio de gases que contienen oxígeno a elevada temperatura, y (4) los agentes de vulcanización, aceleradores, antioxidantes y/o plastificantes convencionales, y la mezcla resultante es vulcanizada.

2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza un material de carga de refuerzo como material de carga no conductor.

3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque se utiliza negro de humo como material de carga de refuerzo.

4.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque se utiliza sílice como material de carga de refuerzo.

5.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza un material de carga semirreforzante o no reforzante como material de carga no conductor.

6.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque se utiliza una arcilla como material de carga semirreforzante o no reforzante.

7.11.70

12



te.

5 7.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el carbón de gasificación es mezclado primero con el material de carga no conductor, y luego esta mezcla de material de carga es incorporada en la mezcla de elastómero.

10 8.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el carbón de gasificación es mezclado primero con el plastificante que ha de ser incorporado también en la mezcla de elastómero y luego se incorpora en el elastómero la mezcla de carbón y plastificante.

15 9.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque el carbón es mezclado previamente con un plastificante en proporciones de 1:1 en peso.

10.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el carbón de gasificación se utiliza en forma granular.

20 11.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el contenido de metal del carbón de gasificación es reducido de tal modo antes de ser mezclado con la mezcla de elastómero que se evita cualquier efecto perjudicial sobre el producto vulcanizado finalmente obtenido.

25 12.- UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CAUCHOS VULCANIZADOS ELECTRICAMENTE CONDUCTORES.

7.10.70

384006



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

Esta Memoria consta de treinta y una hoja  
escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid,

12 NOV. 1970

P.A.

Alberto de Cárdenas  
Por Poderes

347  
7.11.70

- 31 -

384 006