



18

P. 47.232

U.S. Ser. Nº 21.186  
U.S. Ser. Nº 26.088

Memoria descriptiva

389334

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C09</u> <u>C08</u>
SUBCLASE <u>C</u> <u>C</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de CABOT CORPORATION

entidad / ~~denunciacion~~ norteamericana

con domicilio en 125 High Street, Boston, Massachusetts,  
Estados Unidos de América.

por: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DE CAUCHO  
QUE TIENE PROPIEDADES PERFECCIONADAS"

(Clase Internacional Co9c C08c)

389334

18



5 La presente invención se refiere a una nueva clase de productos de negro de humo activo. Más en particular, la invención se refiere a nuevos productos de negro de humo que se caracterizan por tener una porosidad relativamente baja y un valor numérico desusadamente alto del factor de actividad de la combinación de contenido de hidrógeno, en milimoles por gramo de los negros de humo concretos, y las áreas superficiales específicas, en metros cuadrados por gramo de los mismos. Además, la invención se refiere  
10 al uso de los nuevos negros de humo activos en la preparación de nuevas y útiles composiciones de caucho natural y sintético que tienen propiedades físicas mejoradas.

15 Normalmente, los negros de humo usuales conocidos hasta ahora han sido ampliamente empleados como cargas y pigmentos reforzantes, en la elaboración y preparación de composiciones de caucho. Ordinariamente los negros de humo usuales son eficaces en la preparación de vulcanizados de caucho que tienen propiedades de refuerzo mejoradas, tales como resistencia a la tracción o alargamiento. El perfeccionamiento de propiedades presentado por un artículo elástico  
20 tómero o material de caucho cargado con un negro de humo dependerá en gran medida del tipo de elastómero utilizado y del negro de humo concreto incorporado en él. Sin embargo, el desarrollo de negros de humo adecuados para ser usados con varios de los cauchos sintéticos más recientemente  
25 desarrollados ha resultado difícil, como resultado de la inercia aumentada y reactividad reducida de los mismos. Típicamente, los cauchos sintéticos más nuevos son comercialmente deseables para ser usados como materiales de caucho para fines generales o servicio rudo, debido a la baja  
30



cantidad de insaturación contenida en ellos. Aunque se han conseguido algunos perfeccionamientos, por ejemplo por tratamiento posterior de los negros de humo, ahora se ha hecho posible, usando los productos de negro de humo activo de la presente invención, proporcionar productos acabados que tienen cualidades de tracción, dureza, módulo y resistencia a la abración aún más mejoradas.

Por tanto, un objeto primordial de la invención es proporcionar una nueva clase de productos de negro de humo activo.

Otro objeto de la invención es proporcionar un aditivo reforzante adecuado, de negro de humo, para cauchos naturales y sintéticos, que proporciona las propiedades físicas deseadas a la composición resultante.

Otros objetos y ventajas de la presente invención serán evidentes para los expertos en la técnica, por la descripción detallada y reivindicaciones siguientes.

Según la invención, se ha hallado que los anteriores objetos, y aún otros, se consiguen por preparación de negros de humo activos nuevos que poseen una porosidad relativamente baja, y que se caracterizan además por tener una combinación desusada de contenido de hidrógeno y área superficial específica y, además, un valor de ftalato de dibutilo relativamente alto. Específicamente, los nuevos negros de humo activos de la presente invención se caracterizan por tener una combinación de propiedades físicas que difiere completamente de las propiedades poseídas por cualquier otro de los tipos o grados usualmente conocidos de negro de humo. La combinación de propiedades físicas que separa a los presentes negros de humo activos de cual-

389334



quier otro negro de humo conocido o disponible hasta ahora  
comprende un factor de actividad, que representa el produc-  
to numérico del área superficial no porosa de los negros  
de humo, en  $m^2/g$ , multiplicada por el contenido de hidróge-  
5 no en los negros de humo, en milimoles/g, que es mayor de  
175; una proporción entre área superficial no porosa y área  
superficial total del negro de humo que es al menos aproxi-  
madamente 0,8; y un valor de absorción de ftalato de dibu-  
tilo de al menos 110. Sin embargo, en relación con este gru-  
10 po de productos de negro de humo extremadamente activo, se  
prefiere que el valor numérico del factor de actividad ex-  
ceda de 185, y más preferiblemente que sea del orden de 210  
a aproximadamente 250. Además, respecto a la porosidad de  
los negros de humo activos, es especialmente deseable que  
15 la proporción entre área superficial específica no porosa  
de los negros de humo y el área específica total de los  
mismos sea mayor de 0,9. Además, respecto a estos negros  
de humo, los valores de absorción de ftalato de dibutilo  
están comprendidos preferiblemente entre aproximadamente  
20 130 y aproximadamente 180 o más, y en una realización par-  
ticularmente preferida los nuevos negros de humo activos  
poseen un valor de ftalato de dibutilo comprendido entre  
aproximadamente 150 y 165.

En general se pueden usar cantidades del produc-  
25 to de negro de humo activo comprendidas entre aproxima-  
damente 10 y aproximadamente 250 partes en peso, por cada  
100 partes en peso de caucho, para comunicarle un grado  
significativo de refuerzo. Sin embargo, se prefiere usar  
cantidades que varían entre aproximadamente 20 y aproxima-  
30 damente 100 partes en peso de negro de humo por 100 partes



en peso de caucho, y se prefiere especialmente la utilización de aproximadamente 40 a aproximadamente 70 partes de negro de humo por 100 partes de caucho.

5 Entre los cauchos para los que los nuevos negros de humo activos de la invención son eficaces como agentes de refuerzo se incluyen el caucho natural y los cauchos sintéticos. Entre los cauchos adecuados para ser usados por la presente invención están el caucho natural y sus derivados, tal como caucho clorado; copolímeros de aproximadamente 10 a aproximadamente 70% en peso de estireno y de 10 aproximadamente 90 a aproximadamente 30% en peso de butadieno, tal como un copolímero de 10 partes de estireno y 90 partes de butadieno, un copolímero de 19 partes de estireno y 81 partes de butadieno, un copolímero de 23,5 partes de estireno y 76,5 partes de butadieno, un copolímero de 15 de 30 partes de estireno y 70 partes de butadieno, un copolímero de 43 partes de estireno y 57 partes de butadieno y un copolímero de 20 de 50 partes de estireno y 50 partes de butadieno; polímeros y copolímeros de dienos conjugados, tales como polibutadieno, poliisopreno, Policloropreno y similares, y copolímeros de tales dienos conjugados con un monómero, que contenga grupos etilénicos, copolimerizable con ellos, tal como estireno, metilestireno, cloroestireno, acrilonitrilo, 2-vinilpiridina, 5-metil-2-vinilpiridina, 5-etil-2-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, 25 acrilatos sustituidos con alcohol tales como acrilato de metilo, metacrilatos sustituidos con alcohol tales como metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, etil-vinil-cetona, metil-isopropenil-cetona, éter metil-vinílico, 30 ácidos alfa-metilcarboxílicos y sus és-

389334



5 teres y amidas, tales como ácido acrílico y amida de ácido  
dialcohol-acrílico; también son adecuados para ser usados  
aquí los copolímeros de etileno y otras alfa-olefinas su-  
periores tales como propileno, buteno-1 y penteno-1; se  
prefieren particularmente los copolímeros de etileno-propil-  
10 eno en los que el contenido de etileno está comprendido  
entre 20 y 90% en peso, y también los polímeros de etileno-  
propileno que contienen adicionalmente un tercer monómero,  
tal como dicitopentadieno, 1,4-hexadieno y metilen-norbor-  
10 neno.

15 Los productos de negro de humo activo que poseen  
porosidad relativamente baja, valores del factor de activi-  
dad mayores de 175 y valores de absorción de ftalato de di-  
butilo relativamente altos, se preparan fácilmente ponien-  
do en contacto un material de alimentación, productos de  
negro de humo, con una corriente de gases calientes de com-  
bustión que fluyen a una velocidad lineal media de al me-  
nos 30 m/seg. El procedimiento para preparar los nuevos ne-  
20 gros de humo de la presente invención será descrito en ma-  
yor detalle más adelante.

25 En la preparación de los gases de combustión ca-  
lientes empleados en la preparación de los negro de humo ac-  
tivos de la presente invención, se hacen reaccionar en cual-  
quier cámara de combustión usual un combustible líquido o  
gaseoso y una corriente oxidante que contenga oxígeno. En-  
tre los ejemplos de corrientes oxidantes se incluyen el  
aire, oxígeno, mezclas de aire y oxígeno, nitrógeno y oxíge-  
no, y otras mezclas de oxígeno con gases comunes. Sin em-  
bargo, se prefiere que la corriente oxidante a usar en la  
30 presente invención comprenda una cantidad de oxígeno mayor



que una concentración aproximadamente 50% en moles. Entre los combustibles adecuados para ser usados para que reacciones con una corriente oxidante en una cámara de combustión, para generar los gases de combustión calientes, se incluyen cualquiera de las corrientes de gas, vapor o líquido fácilmente combustibles, tales como hidrógeno, monóxido de carbono, metano, acetileno, alcoholes queroseno y similares. Sin embargo, generalmente se prefiere utilizar combustibles que tengan alto contenido de componentes que contengan carbono, y en particular de hidrocarburos. Por ejemplo, las corrientes ricas en metano, tales como el gas natural y el gas natural modificado o enriquecido, son excelentes combustibles, así como otras corrientes que contienen grandes cantidades de hidrocarburos, tales como diversos gases y líquidos de petróleo, y productos secundarios de refinería, incluyendo las fracciones de etano a pentano, aceites combustibles y similares. En general, los alquitranes y aceites de tipo residual, más pesados y más viscosos, se deben usar preferiblemente con las corrientes oxidantes que contienen oxígeno más concentrado o relativamente puro.

Los nuevos negros de humo activos de la presente invención se preparan haciendo reaccionar los productos de reacción de combustión antes mencionados con cualquiera de una amplia variedad de materiales de alimentación de hidrocarburo que son fácilmente volatilizables bajo las condiciones de reacción. Son adecuados para su uso como materiales de alimentación de hidrocarburo los hidrocarburos insaturados tales como acetileno, olefinas tales como etileno, propileno, butileno, aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno, hidrocarburos saturados tales como metano, gas natu-

389334



ral, etano y propano, e hidrocarburos volatilizados tales como querosenos, naftalenos, terpenos, alquitranes etilénicos, materiales de ciclo aromáticos, y similares.

5 Por tanto, los nuevos negros de humo activos antes descritos se preparan haciendo reaccionar un material de alimentación de hidrocarburo, productor de negro de humo, con productos gaseosos calientes de una reacción de combustión inicial que están fluyendo a gran velocidad lineal en una zona de reacción adecuada. Los gases de combustión calientes son generados fácilmente por contacto de la corriente oxidante deseada con un combustible, en cualquier tipo de quemador usualmente conocido, diseñado para producir una corriente de gases de combustión calientes que fluyen a alta velocidad lineal. En una realización preferida de la presente invención se pone en contacto un combustible con una corriente oxidante que contenga al menos una concentración de 50% en moles de oxígeno, en un quemador adecuado, bajo una presión de hasta aproximadamente 8,5 kg/cm<sup>2</sup> manom., variando la presión de combustión más preferida 10 entre aproximadamente 0,7 y aproximadamente 5,3 kg/cm<sup>2</sup> manom. Bajo estas condiciones se produce una corriente de productos de combustión gaseosos que posee la energía suficiente para convertir un material de alimentación de hidrocarburo, productor de negro de humo, en los productos 15 deseados de negro de humo activo. Los gases de combustión resultantes que emanan de la zona de combustión pueden alcanzar temperaturas de hasta y mayores que de 2760 a 4204°C siendo las temperaturas más preferibles para el presente procedimiento al menos aproximadamente 1649°C. Los gases 20 de combustión calientes son impulsados en dirección aguas 25 30



arriba, a alta velocidad lineal, lo que se puede efectuar  
haciendo pasar los gases de combustión a través de cualquier  
paso o entrada que pueden tener conocida o estar restrin-  
gidos, tal como un estrangulamiento venturi usual. Luego se  
5 introduce en la corriente de gases de combustión calientes,  
que se desplazan a gran velocidad un material adecuado de  
alimentación de hidrocarburo, productor de negro de humo,  
asegurando así una magnitud grande de mezcla y cizalla de  
10 los gases de combustión calientes y del material de alimen-  
tación de hidrocarburo, para que se descomponga y convier-  
ta rápida y completamente el material de alimentación en  
los nuevos negros de humo, con rendimiento inesperadamente  
altos. La manera en que se introduce el material de alimen-  
tación de hidrocarburo, productor de negro de humo, en los  
15 gases de combustión calientes que se desplazan hacia aguas  
arriba a alta velocidad lineal, puede variarse considera-  
blemente. Por ejemplo, el material de alimentación hidro-  
carbonado puede introducirse en los gases de combustión ca-  
liente por una abertura de la cámara de reacción que haga  
20 que la entrada esté en dirección perpendicular al eje lon-  
gitudinal de flujo de los gases de combustión. Como alter-  
nativa, el material de alimentación de hidrocarburo puede  
ser introducido en la zona de reacción a través de un dis-  
positivo adecuado de tipo sonda, en dirección paralela a  
25 la del flujo de los gases de combustión. Sin embargo, se  
prefiere inyectar el material de alimentación de hidrocar-  
buro de forma sustancialmente transversal, desde la peri-  
feria de la corriente de gases de combustión caliente, en  
forma de uno solo o de una pluralidad de pequeños chorros  
30 coherentes que penetren en las regiones interiores de la

389334



5 corriente de gases de combustión. Desde luego, se ha de entender que, al llevar a la práctica el presente procedimiento, el material de alimentación hidrocarbonado puede ser introducido en la zona de reacción en forma líquida mediante boquilla de pulverización, así como en forma de gas o de vapor. Después del periodo de reacción en la zona de reacción, los gases efluentes, que contienen los nuevos productos activos de negro de humo suspendidos en ellos, son llevados aguas abajo hasta cualquier medio usual de enfriamiento y separación, con lo que se recuperan los nuevos negros de humo activos. La separación del negro de humo de la corriente de gas se efectúa fácilmente por medios usuales, tales como un precipitador, separador de ciclón o filtro de bolsa. Las cantidades de gas oxidante, combustible y material de alimentación de hidrocarburo, productor de negro de humo, pueden determinarse fácilmente para obtener los negros de humo activos deseados que tienen propiedades físicas controladas. Además, aunque el tiempo de permanencia depende en cada caso de las condiciones de reacción concretas y del negro de humo concreto deseado, el tiempo de permanencia del presente procedimiento puede variar entre aproximadamente 1 y aproximadamente 100 milisegundos, o incluso periodos de tiempo aún más cortos.

25 Los siguientes métodos de ensayo se usan en la determinación y evaluación de las propiedades físicas y eficacia de los nuevos negros de humo activos de la presente invención.

30 Absorción de ftalato de dibutilo.- Se determinan las características de absorción de los negros de humo granulados, según el método expuesto en ASTM D-2414-65T. En



breve, el método de ensayo implica añadir ftalato de dibutilo a un negro de humo granulado, hasta que la transición de polvo que fluye libremente a aglomerado semiplástico produce un acusado aumento de la viscosidad.

5                    Contenido de hidrógeno.- El contenido de hidrógeno en los negros de humo se determina por una técnica pirolítica de análisis de volátiles, en la que se eliminan del negro de humo los volátiles, a una velocidad de calentamiento lineal hasta una temperatura de 1500°C, y los gases desprendidos son determinados cuantitativamente por  
10 cromatografía de gases. Se encuentra una descripción más completa de este método en un artículo de Cotten, Boonstra, Rivin y Williams titulado "Effect of Chemical Modification of Carbon Black on its Behavior in Rubber" (Efecto de la  
15 modificación química del negro de humo sobre su comportamiento en el caucho), Kautschuk und Gummi. Kunststoffe 22 (9), 477-485 (1969).

Area superficial total.- El área superficial total de los negros de humo se mide según la bien conocida  
20 técnica BET, utilizando isoterma de nitrógeno. El método BET (Brunnauer-Emmet-Teller) está descrito completamente en un artículo que aparece en el Journal of the American Chemical Society, vol. 60, pág. 309 (1938). El área obtenida de la manera usual por la técnica BET comprende tanto el  
25 área exterior como el área interior aportada por la presencia de poros.

Area "t".- Se denomina aquí área "t" al área superficial del negro de humo, medida según un "método de curva t". El "método de curva t" para evaluar la microporosidad de un negro de humo es un método comparativo, y está  
30

389334



totalmente descrito en un artículo de Mikhail, Brunauer y Bodor titulado "Investigations of a Complete Pore Structure Analysis" (Investigaciones sobre el análisis completo de la estructura perosa), en el Journal of Colloid and Interface Science, vol. 26, págs. 45-53 (1968). Se sigue la técnica expuesta en este artículo, con la excepción de que la "curva t" tipo" utilizada es una para la cual un negro de humo FT Sterling sometido a extracción con benceno sirve como adsorbente patrón sólido no poroso, ya que es más ventajoso emplear un negro de humo como adsorbente tipo cuando se evalúan negros de humo. El negro de humo elegido como patrón, es decir, el FT Sterling, es manufacturado y vendido por Cabot Corporation, y se caracteriza por tener un valor en la escala de nigrómetro igual a 107, un área superficial de 13 m<sup>2</sup>/g y un diámetro de partícula por micrografía electrónica igual a 180 milimicras, y un valor de absorción de aceite igual a 38 kg de aceite por 100 kg de negro. La diferencia, si existe, entre los valores de área superficial obtenidos con una muestra de negro de humo por la técnica BET y mediante el "método de curva t" proporciona una medida de la magnitud de porosidad en el negro de humo.

La invención se entenderá más fácilmente por referencia a los siguientes ejemplos, en los que se describe la preparación detallada de compuestos representativos. Desde luego, hay otras muchas formas de la invención, que serán evidentes para los expertos en la técnica, una vez expuesta completamente la invención, y por tanto se reconocerá que estos ejemplos se presentan solo con fines de ilustración, y no han de ser considerados como limitadores en



forma alguna del ámbito de la invención.

Ejemplo 1

En este ejemplo se emplea un aparato de reacción adecuado provisto de medios para suministrar los reaccionan-  
tes productores de gas de combustión, es decir, un combus-  
tible y una corriente oxidante, ya sea como corrientes se-  
paradas o como productos de reacción gaseosos de combustión  
previa, y también de medios para suministrar al aparato un  
material de alimentación hidrocarbonado productor de negro  
de humo. El aparato puede estar construido con cualquier  
material adecuado, tal como metal, y estar provisto de ais-  
lamiento refractario o rodeado de medios para enfriamiento,  
tal como un líquido en recirculación que preferiblemente es  
agua. Además, el aparato de reacción está provisto de medios  
de registro de temperatura y presión, medios para enfriar  
rápidamente la reacción de formación de negro de humo, ta-  
les como boquillas de pulverización, medios para enfriar  
el negro de humo producido, y medios para separar y recupe-  
rar el negro de humo de otros productos secundarios no de-  
seados. Por tanto, para efectuar el presente procedimiento  
para preparar los nuevos negros de humo activos se emplea  
el método siguiente. Para obtener la llama deseada se car-  
gan en una zona de combustión del aparato, por una o más  
entradas, oxígeno en cantidad de  $56 \text{ m}^3\text{N}/\text{hora}$  y gas natural  
en cantidad de  $17,5 \text{ m}^3\text{N}/\text{hora}$ , generando así una corriente  
de gases de combustión que fluyen en dirección aguas abajo  
a gran velocidad lineal. Sin embargo, en una realización  
preferida de la presente invención la corriente de gases  
de combustión, que fluye rápidamente, es llevada por una  
porción del aparato con una restricción o conicidad, que

389334



tiene una sección transversal fija, o un estrechamiento, tal como un estrechamiento venturi usual, para aumentar la velocidad lineal de la corriente de gases de combustión. Luego se introduce en la corriente resultante de gases de combustión calientes un material de alimentación hidrocarbonado productor de negro de humo, por uno o más pasos o entradas situados periféricamente respecto a la corriente de gases de combustión, en cantidad de 6l litros/hora. El material de alimentación hidrocarbonado empleado es el Sunray DX, que es un combustible que tiene un contenido de carbono del 91,1% en peso, un contenido de hidrógeno de 7,9% en peso, un contenido de azufre de 1,3% en peso, una proporción entre hidrógeno y carbono igual a 1,04, un índice de correlación B.M.C.I. igual a 133, una densidad relativa igual a 1,09 según ASTM D-287, una densidad API igual a -2,6 según ASTM D-287, una viscosidad SSU (ASTM D-88) a 54°C igual a 350, una viscosidad SSU (ASTM D-88) a 99°C igual a 58, y un contenido de asfaltenos del 5,7%. Las condiciones de reacción usadas en este caso son tales que se proporciona una combustión global del 30,1%. La reacción formadora de negro de humo es enfriada luego rápidamente con agua, en una zona independiente aguas abajo de la zona de reacción, y los gases resultantes, que contienen negro de humo, son sometidos a las operaciones usuales de enfriamiento, separación y recuperación del negro de humo producido. El negro de humo producido así obtenido se caracteriza por tener un contenido de hidrógeno de 3,16 milimoles/g, un área superficial total BET igual a 130 m<sup>2</sup>/g, un área de "curva t" igual a 130 m<sup>2</sup>/g, una proporción entre áreas BET y área "t." igual a 1,0, un factor de actividad igual a 411,



y un valor de ftalato de dibutilo igual a 151. Entre otras características del negro producto resultante se incluyen una lectura en escala de nigrómetro igual a 80, el cual valor representa la cantidad relativa de luz reflejada, en comparación con una dispersión patrón de negro de aceite; un poder colorante igual a 247, valor que representa la capacidad cubriente relativa de un negro de humo cuando es incorporado, en proporción de 1 parte por 30 partes en peso, con una dispersión patrón de óxido de cinc en un aceite normalizado, y es comparado con una serie de negros de referencia patrón, ensayado bajo condiciones similares; y un índice de extracto de 0,68% en peso, que es la cantidad de materia eliminada del negro de humo por reflujo de una muestra del negro en 10 veces su peso de benceno, durante un periodo de 12 a 22 horas.

#### Ejemplo 2

Según el método del ejemplo 1, se introducen en la zona de combustión del aparato de reacción oxígeno, en cantidad de 56 m<sup>3</sup>N/hora, y gas natural en cantidad de 17,5 m<sup>3</sup>N/hora. En el flujo resultante hacia aguas abajo, de gases de combustión calientes, se carga material de alimentación hidrocarbonado Sunray DX, en cantidad de 64 litros/hora. Antes de añadir el material de alimentación se añade cloruro potásico a la corriente de gases de combustión calientes, en pequeñas cantidades. La reacción se efectúa con una combustión global de 28,9. Se obtiene un negro de humo producto que tiene un contenido de hidrógeno de 1,74 milimoles/g, un área superficial total BET igual a 122 m<sup>2</sup>/g, un área superficial de "curva t" de 122 m<sup>2</sup>/g, una proporción entre área "t" y área "BET" igual a 1,0, un factor de

389334



actividad igual a 212 y un valor de ftalato de dibutilo igual a 129. Además, el negro de humo producido posee una lectura de escala de nigrómetro igual a 80,5, un poder colorante igual a 242, y un índice de extracto igual a 0,29%.

5

Ejemplo 3

Siguiendo el método del ejemplo 1 se introducen en la zona de combustión del aparato oxígeno, en cantidad de  $56 \text{ m}^3\text{N/hora}$ , y gas natural en cantidad de  $17,5 \text{ m}^3\text{N/hora}$ , para producir la llama deseada. Luego se carga en el flujo de gases de combustión calientes que emana de la zona de combustión, como material de alimentación hidrocarbonado, Sunray DX en cantidad de 65 litros/hora. Tras el periodo de reacción, que es suficiente para proporcionar una combustión global de 29,2%, se completa el enfriamiento rápido de la reacción y el negro de humo producido es enfriado, separado y recuperado. Los nuevos productos de negro de humo activo resultantes así producidos se caracterizan por tener un contenido de hidrógeno de 1,64 milimoles/g, un área superficial total BET igual a  $125 \text{ m}^2/\text{g}$ , un área de "curva t" igual a  $125 \text{ m}^2/\text{g}$ , una proporción entre área "t" y área total BET igual a 1,0, un factor de actividad de 205, y un valor de ftalato de dibutilo igual a 139. Se ha determinado además que el negro de humo producido posee un valor de escala de nigrómetro igual a 82, un poder colorante igual a 255 y un índice de extracto de 0,32%.

10

15

20

25

Ejemplo 4

Según el método del ejemplo 1 se introducen en la zona de combustión del aparato de reacción oxígeno, en cantidad de  $56 \text{ m}^3\text{N/hora}$ , y gas natural en cantidad de  $17,3 \text{ m}^3\text{N/hora}$ , hasta que se produce la llama deseada. En el flu-

30



jo hacia aguas abajo, de productos gaseosos calientes de la zona de reacción, se introduce un material de alimentación hidrocarbonado, en cantidad de 6l litros/hora. El material de alimentación hidrocarbonado utilizado es Sunray DX, según se ha descrito antes. Al efectuar la operación se añade cloruro potásico, y la operación se lleva de manera que se proporciona una combustión global del 30,3%. El producto de negro de humo activo resultante se caracteriza por tener un contenido de hidrógeno de 1,29 milimoles/g, un área superficial total BET igual a 138 m<sup>2</sup>/g, un área de curva "t" igual a 138 m<sup>2</sup>/g, una proporción entre área "t" y área total BET igual a 1,0, un factor de actividad igual a 178, y un valor de ftalato de dibutilo igual a 166. Además, el negro de humo producido tiene un valor de escala de higrómetro igual a 81, un poder colorante igual a 242 y un índice de extracto igual a 0,07%.

#### Ejemplo 5

En un aparato de reacción adecuado, según se describe en el ejemplo 1, se cargan una corriente de oxígeno, en cantidad de 56 m<sup>3</sup>N/hora, y una corriente de gas natural, en cantidad de 17,5 m<sup>3</sup>N/hora. Habiéndose producido la llama deseada, los gases de combustión calientes allí producidos son llevados en dirección aguas abajo a través de una porción del aparato que tiene una restricción o conicidad, mediante un estrangulamiento venturi usual, para aumentar la velocidad lineal de la corriente de gases de combustión. Subsiguientemente se carga en la corriente de gases de combustión, que fluye con rapidez, una corriente de material de alimentación hidrocarbonado Sunray DX, en cantidad de 62 litros/hora. Se añade como aditivo cloruro potásico en

389334

30 33



pequeñas cantidades, y las condiciones de reacción se man-  
tienen de manera que resulte una combustión global del 29%.  
Después, la reacción de producción de negro de humo es en-  
friada rápidamente con una pulverización de agua, y el ne-  
gro de humo es separado y recuperado de manera usual. El  
5 producto, negro de humo activo, así obtenido, se caracteri-  
za por tener un contenido de hidrógeno de 1,43 milimoles/g,  
un área superficial total BET igual a 143 m<sup>2</sup>/g, un área de  
"curva t" igual a 138 m<sup>2</sup>/g, una proporción entre área "t"  
10 y área total BET igual a 0,97, un factor de actividad igual  
a 197 y un valor de ftalato de dibutilo igual a 122. El ne-  
gro de humo producido se define además por tener una lectu-  
ra de escala de nigrómetro igual a 80,5, un poder coloran-  
te igual a 257 y un índice de extracto igual a 0,12.

15

Ejemplo 6

Según el método del ejemplo 1, en un aparato de  
reacción adecuado se carga oxígeno en cantidad de 61,5 m<sup>3</sup>N/  
hora, y combustible líquido en cantidad de 50 litros/hora,  
para conseguir la llama deseada. En la corriente, que se  
20 mueve rápidamente, de gases de combustión que salen de la  
zona de combustión, se introduce como material de alimenta-  
ción hidrocbonato Gulf Oil en cantidad de 58 litros/hora.  
El Gulf Oil empleado tiene 90,3% en peso de carbono, 7,9%  
en peso de hidrógeno, 1,9% en peso de azufre, una propor-  
25 ción entre hidrógeno y carbono igual a 1,04, una densidad  
específica (ASTM D-287) igual a 1,07, una densidad API  
(ASTM D-287) igual a 0,4, una viscosidad SSU a 54°C (ASTM  
D-88) igual a 95,2, una viscosidad SSU a 99°C (ASTM D-88)  
igual a 40,4, un índice de correlación B.M.C.I. igual a  
30 126, y aproximadamente 2,5% en peso de asfaltenos. La reac-



ción se efectúa a una combustión global de 24%, y el negro de humo producido se recupera como se ha indicado antes. El negro de humo activo recuperado tiene un contenido de hidrógeno de 4,3 milimoles/g, un área superficial total BET de 56 m<sup>2</sup>/g, un área de "curva t" igual a 56 m<sup>2</sup>/g, una proporción entre área "t" y área BET igual a 1,0, un factor de actividad igual a 231 y un valor de ftalato de dibutilo igual a 171. El negro de humo producido posee además un valor de escala de nigrómetro igual a 90, un poder colorante igual a 96 y un índice de extracto de 0,56%.

Las composiciones de caucho de la invención se preparan fácilmente por métodos mecánicos usuales. Por ejemplo, el caucho y el negro de humo activo, agente reforzante, son mezclados íntimamente entre sí, en una máquina usual de mezclar, del tipo usado normalmente para mezclar caucho o plásticos, tal como un molino de rodillos o un mezclador Banbury, para asegurar una dispersión eficaz. Las composiciones de caucho son elaboradas según formulaciones normales de la industria para formulación que contiene tanto caucho natural como caucho sintético. Los vulcanizados resultantes a ensayar son curados a 145°C durante 30 min, cuando se usa caucho natural, y durante 50 min cuando se emplea un caucho sintético, en este caso caucho de estireno-butadieno. En la evaluación del comportamiento de los nuevos negros de humo activos de la presente invención se utilizan las siguientes formulaciones, donde las cantidades se especifican en partes en peso.

389334



Ingrediente	Receta de caucho natural	Receta de caucho sintético
Polímero	100 (caucho natural)	100 (estireno-butadieno)
Oxido de cinc	5	3
Acido esteárico	3	-
5 Mezcla ablandadora	-	8
Azufre	2,5	1,75
Altax (MBTS)	0,6	-
Flexamine	-	1,0
10 Santocure (CBS)	-	1,25 a 1,4
Negro de humo	50	50

Respecto a las anteriores formulaciones, la mezcla ablandadora comprende porciones iguales de aceite nafténico, vendido con la marca registrada Circosol 42 XH por Sun Oil Company, y un hidrocarburo polímero saturado de petróleo vendido con la marca registrada Paraplex por C.P. Hall Company. Altax (MBTS) es la marca registrada de R.T. Vanderbilt Company para el acelerador disulfuro de mercaptobenzotiazilo. Flexamine es la marca registrada de un antioxidante vendido por U.S. Rubber Company. Santocure (CBS) es la marca registrada de N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida, agente de curado de sistemas de caucho.

En los ejemplos siguientes se muestran los ventajosos e inesperados resultados conseguidos por uso de los productos de negro de humo activo antes descritos, como aditivos en formulaciones de caucho. Desde luego, será evidente que los ejemplos, aunque son ilustrativos de la presente invención, no deben ser considerados como limitativos o restrictivos en forma alguna.

30

20-4-74

389334



18

Ejemplo 7

Se mezclan en molino de rodillos, hasta formar una mezcla homogéneas, 100 partes en peso de un copolímero de 23,5 partes de estireno y 73,5 partes de butadieno, 3 partes en peso de óxido de cinc, 8 partes en peso de mezcla ablandadora, 1,75 partes en peso de azufre, 1,0 parte en peso de Flexamine, 1,25 partes en peso de Santocure (CBS) y 50 partes en peso del negro de humo producido descrito en el ejemplo 1. El negro de humo utilizado tiene un valor del factor de actividad igual a 411, una relación entre área "t" y área BET igual a 1,0, y un valor de absorción de ftalato de dibutilo igual a 151. El compuesto resultante es curado luego a 145°C durante un periodo de 50 min. El ensayo de la mezcla, para determinar las propiedades usuales del caucho, revela un valor de la viscosidad Mooney ML-4" a 100°C igual a 92, una quemadura superficial Mooney T5/T10 igual a 24,5/26,5, un encogimiento por extrusión igual a 44,6% a 50°C, una resistencia a la tracción igual a 236 kg/cm<sup>2</sup>, un módulo al 300% igual a 140 kg/cm<sup>2</sup>, un alargamiento del 470% una dureza Shore igual a 68, un valor de caucho combinado igual a 31,7%, una resistencia al desgarramiento igual a 142 kg por 25,4 mm de espesor, y un índice de volumen de abrasión angular Akron igual a 89. Además, usando el flexómetro Goodrich, donde el horno se mantiene a una temperatura de 100°C, la carrera es 445 mm, la carga es 10 kg/cm<sup>2</sup> y el periodo de tiempo es 20 min, se determina que la compresión estática es 11,1%, la compresión dinámica es 10,8% y la deformación permanente es 17,1%.

Ejemplo 8

En un molino de rodillos usual se mezclan hasta

389334



5 formar una mezcla homogénea 100 partes en peso de caucho natural, 5 partes en peso de óxido de cinc, 3 partes en peso de ácido esteárico, 2,5 partes en peso de azufre, 0,6 partes en peso de disulfuro de mercaptobenzotiazilo (MBTS) y 50 partes en peso del negro de humo preparado según el ejemplo 1. El compuesto resultante es curado subsiguientemente a 145°C durante un periodo de 30 min. Una determinación de propiedades de los vulcanizados da un valor igual a 72 para la viscosidad Mooney ML-4' a 100°C, un valor de quemadura superficial Mooney TS/T10 igual a 17/18,5, una resistencia a la tracción igual a 253 kg/cm<sup>2</sup>, un módulo al 300% igual a 150 kg/cm<sup>2</sup>, un alargamiento del 460%, una dureza Shore igual a 67, una resistencia al desgarramiento igual a 184 kg por 25,4 mm de espesor, y un índice de volumen de abrasión angular Akron igual a 316. Utilizando el flexómetro Goodrich como se muestra en el ejemplo 7, se obtiene un valor de compresión estática de 10,7%, un valor de compresión dinámica de 13,1% y un valor de la deformación permanente igual a 16,8%.

20

#### Ejemplo 9

25

30

Siguiendo el método del ejemplo 7, y sustituyendo el negro de humo en él empleado por 50 partes en peso del negro de humo del ejemplo 6, se prepara un vulcanizado curado. El negro de humo aquí utilizado se caracteriza por tener un factor de actividad de 231, una relación entre área "t" y área BET igual a 1,0, y un valor de absorción de ftalato de dibutilo igual a 171. La evaluación de los resultados obtenidos con este vulcanizado revela un valor de la viscosidad Mooney ML-4' a 100°C igual a 68, una quemadura superficial Mooney T5/T10 igual a 37,0/39,5, un encogimien-



to por extrusión igual a 44,7%, una resistencia a la tracción igual a 183, un módulo al 300% igual a 1720 kg/cm<sup>2</sup>, un alargamiento igual a 460%, una dureza Shore igual a 64, una resistencia al desgarramiento igual a 143 kg por 25,4 mm de espesor, y un índice de volumen de abrasión angular Akron igual a 209. Utilizando el flexómetro Goodrich según se ha descrito antes, se obtiene con este vulcanizado una compresión estática del 16%, una compresión dinámica del 1,7%, y una deformación permanente del 4,5%.

5

Ejemplo 10

Siguiendo el método del ejemplo 8, y usando en vez del negro de humo allí empleado 50 partes en peso del negro de humo producido en el ejemplo 6, se prepara un vulcanizado de caucho natural curado. Los resultados obtenidos con este vulcanizado de caucho muestran un valor de la viscosidad Mooney ML-4' a 100°C igual a 77, una quemadura superficial Mooney T5/T10 igual a 22/23,5, una resistencia a la tracción igual a 227 kg/cm<sup>2</sup>, un módulo al 300% igual a 153 kg/cm<sup>2</sup>, un alargamiento del 420%, una dureza Shore igual a 61, una resistencia al desgarramiento de 152 kg por 25,4 mm de espesor, y un índice de volumen de abrasión angular Akron igual a 391. Según el ensayo antes mencionado en el flexómetro Goodrich, se halla que la compresión estática de este vulcanizado es 15,4%, la compresión dinámica es 2% y la deformación permanente es 3,4%.

15

20

25

Ejemplo 11

En este ejemplo se utiliza, para fines de evaluación de caucho una segunda receta de caucho sintético. En particular, se mezclan en un mezclador Banbury a 150 rpm, hasta formar una mezcla homogénea, 89,38 partes en pe-

30

389334



so de un copolímero de 23,5 partes de estireno y 73,5 partes de butadieno, 35 partes en peso de caucho de cis-4-polibutadieno, 25,62 partes en peso de Sundex 790, que es la marca registrada de un plastificante vendido por Sun Oil Company, 3 partes en peso de óxido de cinc, 2,5 partes en peso de Sunproof Improved, que es la marca registrada de un antiozonizante vendido por Uniroyal Chemical Company, 2 partes en peso de Wingstay 100, que es la marca registrada de un estabilizador que comprende diaril-p-feniléndiaminas mezcladas, vendido por Goodyear Tire and Rubber Company, 2 partes en peso de ácido esteárico, 1,75 partes en peso de azufre, 1,4 partes en peso de Santocure y 75 partes en peso del negro de humo preparado como se muestra en el ejemplo 2. El negro de humo del ejemplo 2 se caracteriza por tener un factor de actividad igual a 212, una proporción entre área "t" y área BET igual a 1,0, y un valor de absorción de ftalato de dibutilo igual a 129. La determinación de medidas de ensayo con el vulcanizado, curado a 145°C durante 60 min, revela una viscosidad Mooney igual a 47, una quemadura Mooney T5/T10 igual a 20,5/22,5, un encogimiento por extrusión igual a 39,9%, una resistencia a la tracción de 196 kg/cm<sup>2</sup>, un módulo al 300% igual a 77 kg/cm<sup>2</sup>, un alargamiento del 570%, una dureza Shore igual a 58 y, utilizando el flexómetro Goodrich, una compresión estática del 25,6%, una compresión dinámica del 5,5% y una deformación permanente del 10,7%.

Ejemplo 12

Siguiendo el método del ejemplo 11, y sustituyendo al negro de humo allí usado por un negro de humo tal como el preparado en el ejemplo 3, que tiene un factor de

30474

389334



actividad de 205, una relación entre área "t" y área BET  
igual a 1,0, y un valor de absorción de ftalato de dibuti-  
lo igual a 139, se obtiene un vulcanizado de caucho curado.  
Los resultados obtenidos con este vulcanizado muestran una  
5 viscosidad Mooney igual a 49, una quemadura superficial  
Mooney T5/T10 igual a 19/21, un encogimiento por extrusión  
del 35,4%, una resistencia a la tracción de 200 kg/cm<sup>2</sup>, un  
módulo al 300% de 89 kg/cm<sup>2</sup>, un alargamiento del 530%, una  
dureza Shore igual a 59, y según medidas con el flexómetro  
10 Goodrich, una compresión estática del 23,5%, una compre-  
sión dinámica del 6,2%, y una deformación permanente del  
12%.

#### Ejemplo 13

Según el método del ejemplo 11, y usando en vez  
15 del negro de humo allí empleado 75 partes en peso del ne-  
gro de humo preparado según se describe en el ejemplo 4,  
se prepara un vulcanizado de caucho curado. El negro de  
humo aquí empleado se caracteriza por tener un factor de  
actividad igual a 178, una proporción entre área "t" y  
20 área BET igual a 1,0 y un valor de absorción de ftalato  
de dibutilo igual a 166 ml de ftalato de dibutilo absorbi-  
dos por 100 g de negro de humo. Los resultados obtenidos  
con este vulcanizado dan un valor de la viscosidad Mooney  
ML-4' a 100°C igual a 53, una quemadura superficial Mooney  
25 T5/T10 igual a 15,5/17, un encogimiento por extrusión  
igual a 34,3%, una resistencia a la tracción igual a 187  
kg/cm<sup>2</sup>, un módulo al 300% igual a 103 kg/cm<sup>2</sup>, un alarga-  
miento del 490%, una dureza Shore igual a 60 y un índice  
de volumen de abrasión angular Akron igual a 195. Las de-  
30 terminaciones efectuadas con el flexómetro Goodrich mues-

389334

30



tran una compresión estática del 24,9%, una compresión dinámica del 6,3% y una deformación permanente del 11,2%.

Ejemplo 14

5 Se produce un vulcanizado de caucho curado según el ejemplo 11, con la excepción de que en lugar del negro de humo allí utilizado se emplean aquí 75 partes en peso de negro de humo manufacturado según se describe en el ejemplo 5. El negro de humo del ejemplo 5 posee un factor de actividad igual a 197, una proporción entre área "t" y área BET igual a 0,97 y un valor de absorción de ftalato de dibutilo igual a 122. Las medidas en este vulcanizado revelan una viscosidad Mooney igual a 48, una quemadura superficial Mooney T5/T10 igual a 19/21, un encogimiento por extrusión del 40,7, una resistencia a la tracción igual a 15 205 kg/cm<sup>2</sup>, un módulo al 300% igual a 75 kg/cm<sup>2</sup>, un alargamiento del 580%, una dureza Shore igual a 59 y, utilizando el flexómetro Goodrich, una compresión estática de 24,1% una compresión dinámica del 4,8% y una deformación permanente del 10,3%.

20 Será fácilmente evidente, por los resultados que anteceden, que el nuevo grupo de productos de negro de humo activo aquí presentado comunica a las composiciones de caucho neutral y sintético unas propiedades extremadamente deseables, y por tanto constituye un grupo valioso de negros de humo de refuerzo para sistemas de caucho. Por ejemplo, cuando se comparan con negros de humo del comercio usuales, se observa que los presentes negros activos son superiores a los negros usuales normales en propiedades tales como resistencia a la abrasión, módulo, encogimiento por extrusión y/o actividad. Además, se halla que, aunque 30



se consigan estas propiedades, las otras características de tratamiento deseables de las composiciones de la presente invención no son afectadas indebidamente por la incorporación de los negros de humo activos en las composiciones de la invención.

5

Numerosos sistemas de curado químicos han resultado ser útiles para promover la interacción entre el refuerzo de negro de humo activo y el caucho natural o sintético, al llevar a la práctica la presente invención. Son ejemplos de los agentes de curado químicos el disulfuro de mercaptobenzotiazilo (MBTS), N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida y disulfuro de tetrametiltiuram (TMTD). Además, para muchos fines, puede ser deseable elaborar las composiciones de caucho de la presente invención con otros aditivos usuales para el caucho. Son ilustrativos de tales aditivos otros agentes de refuerzo, tal como dióxido de titanio, dióxido de silicio, óxido de cinc, carbonato cálcico, arcillas, silicato cálcico, sulfuro de cinc, alúmina hidratada y óxido de magnesio calcinado; resinas termoplásticas tales como policloruro de vinilo y resinas epoxídicas, como sustancias de elaboración: agentes de vulcanización; aceleradores de vulcanización; activadores de los aceleradores, productos de curado de azufre; antioxidantes, desaceleradores; estabilizadores térmicos; plastificantes, ablandadores o aceites extensores, tales como aceite mineral, resinas, grasas, ceras, destilados de petróleo, aceites vegetales, por ejemplo aceite de linaza y aceite de soja, pelargonato de butilcellosolve, adipato de di-n-hexilo, fosfato de trioctilo, hidrocarburos clorados, éter, cetonas, terpenos, goma trementina, resina, alquitrán de pino,

10

15

20

25

30

389334

18



5 productos de alquitrán de carbón, incluyendo alcoholnafta-  
lenos y aromáticos polinucleares y polímeros líquidos de  
dienes conjugados, y similares. Será evidente que las com-  
posiciones que contienen tales otros aditivos están dentro  
del ámbito de la presente invención. Además, será también  
evidente por los datos anteriores que el uso en caucho de  
los presentes productos de negro de humo que tienen facto-  
res de actividad muy altos, virtualmente ninguna porosidad,  
y valores de absorción de ftalato de dibutilo mayores de  
10 110, tienen como resultado composiciones de caucho refor-  
zado que tienen propiedades físicas extremadamente desea-  
bles.

15 Aunque la invención ha sido descrita respecto a  
ciertas realizaciones, no está limitada a ellas, y se debe  
entender que se pueden hacer en ella variaciones y modifi-  
caciones que son evidentes para los expertos en la técnica,  
sin salirse del espíritu o ámbito de la invención.

20 La presente solicitud, que corresponde a la pre-  
sentada en Estados Unidos de América, el 19 de Marzo de  
1970, bajo el Nº 21.186, y 6 de Abril de 1.970 bajo el Nº  
26.088, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vi-  
gente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

#### REIVINDICACIONES

30 Los puntos de invención propia y nueva, que se  
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente  
de invención en España, por VEINTE años, son los si-  
guientes:

10.3.71

389334



1. Procedimiento para preparar una composición de caucho que tiene propiedades perfeccionadas, que comprende mezclar un caucho elegido del grupo que consta de cauchos naturales y sintéticos con un producto de negro de humo elegido del grupo que consta de negros de humo caracterizados por tener un factor de actividad, que es el producto numérico del área superficial específica, en metros cuadrados por gramo de negro de humo, y el contenido de hidrógeno, en milimoles por gramo de negro de humo, mayor de 175; un valor para la proporción entre área superficial específica no porosa del negro de humo y área superficial específica total del negro de humo que es al menos 0,8; y un valor de absorción de ftalato de dibutilo de al menos 110 ml de ftalato de dibutilo absorbidos por 100 g de negro de humo; estando presente dicho producto de negro de humo en cantidades de aproximadamente 10 a aproximadamente 250 partes en peso por 100 partes en peso de caucho; y vulcanizar la mezcla.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el producto de negro de humo está presente en cantidades de aproximadamente 20 a aproximadamente 100 partes en peso por 100 partes en peso de caucho.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el producto de negro de humo está presente en cantidades de aproximadamente 40 a aproximadamente 70 partes en peso por 100 partes en peso de caucho.

4. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el caucho es caucho natural.

5. Un procedimiento según la reivindicación

389334



1, en el que el caucho es un caucho sintético.

6. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el caucho es un copolímero de 23,5 partes de estireno y 76,5 partes de butadieno.

5 7. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el producto de negro de humo tiene un factor de actividad que es mayor que 185.

10 8. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el producto de negro de humo tiene un va-lor, para la relación de área superficial específica - no porosa del negro de humo a área superficial total - específica del negro de humo, que es mayor que 0,9.

15 9. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el producto de negro de humo tiene un va-lor de absorción de ftalato de dibutilo que varía des-de aproximadamente 130 a aproximadamente 180.

10. Procedimiento para preparar una composi-ción de caucho que tiene propiedades perfeccionadas.

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

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

Madrid,

3 ABR 1971

P.A.

Alberto de Alarcón  
Por FOMSA