

400514



P.- 50.276

U.S.Ser. No 123.081
U.S.Ser. No 140.980

Int. Cl.²: C09C, C08C

MEMORIA DESCRIPTIVA

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C
CLASE _____
SUBCLASE _____

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de CABOT CORPORATION

entidad norteamericana

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

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

(Clase Internacional C09c C08c)

1.12.73.

400514



Esta invención se refiere a una familia de productos nuevos y originales de negro de humo que son adecuados para uso en el reforzamiento de composiciones de caucho. Más particularmente, esta invención se refiere a un nuevo tipo de productos de negro de humo preparados por un procedimiento de horno que, si bien no reciben post-tratamiento, poseen sin embargo propiedades físicas que hacen a dichos negros diferentes de cualesquiera otros tipos o grados conocidos convencionalmente de negros de humo. La combinación excepcional de propiedades poseidas por los nuevos productos de negro de humo de horno de la presente invención incluye un valor de tinte de al menos aproximadamente 200, un valor para la relación de $\sqrt{\text{Tinte} + 0,6 (D_a)}$ de al menos aproximadamente 317, y un pH de al menos 4,0. En una realización preferida de la presente invención, la familia de nuevos negros de humo se caracteriza por poseer tintes comprendidos entre aproximadamente 220 y aproximadamente 290 y, en una realización todavía más preferida, tintes comprendidos entre aproximadamente 230 y aproximadamente 275. En una realización preferida de la presente invención, los nuevos productos de negro de humo poseen un valor para la relación de $\sqrt{\text{Tinte} + 0,6 (D_a)}$ de al menos aproximadamente 320. Adicionalmente, esta invención se refiere al uso de los nuevos negros de hu-

25
1.12.73.

400514



mo en la preparación de composiciones nuevas y útiles de caucho natural y sintético que poseen propiedades físicas mejoradas.

5 Normalmente, se han empleado en gran cantidad como cargas y pigmentos de refuerzo en el mezclado y preparación de composiciones de caucho diversos negros de humo convencionales conocidos hasta ahora. De ordinario, los negros de humo convencionales son efectivos en la preparación de productos vulcanizados de caucho que poseen propiedades de refuerzo mejoradas tales como resistencia a la tracción o alargamiento. La mejora en las propiedades exhibida por un artículo elastómero o material de caucho cargado con un negro de humo de penderá en gran medida del tipo de elastómero utilizado y del negro de humo particular que se haya incorporado al mismo. No obstante, el desarrollo de negros de humo apropiados para uso con varios de los cauchos sintéticos desarrollados más recientemente ha resultado difícil como consecuencia de la mayor inercia y la reducida reactividad de éstos. Típicamente, los cauchos sintéticos más modernos son comercialmente deseables para uso como materiales de caucho para uso general o para servicio severo debido a la escasa proporción de insaturación que contienen. Si bien se han conseguido algunas mejoras, por ejemplo, por tratamiento posterior de los

25
1.12.73.

400514



5 negros de humo, se ha hecho posible ahora, utilizando los productos de negro de humo de la presente invención, proporcionar productos acabados que poseen cualidades todavía más mejoradas de tracción, dureza, módulo, resistencia a la abrasión y rebote.

10 De acuerdo con ello, es un objeto primario de esta invención proporcionar una familia de nuevos productos de negro de humo caracterizados por poseer pequeños tamaños de partículas, distribuciones estrechas de tamaños de partícula y valores desusadamente altos de tinte por unidad de área para un nivel de área dado.

15 Es un objeto más de esta invención proporcionar un aditivo reforzador de negro de humo apropiado para cauchos naturales y sintéticos que proporciona las propiedades físicas deseadas a la composición resultante.

20 Otros objetos y ventajas de la presente invención serán evidentes para los expertos en la técnica a partir de la siguiente descripción detallada y de las reivindicaciones que siguen.

25 De acuerdo con esta invención, se ha encontrado que los objetos arriba indicados y otros más se consiguen por la preparación de una familia de nuevos productos de negro de humo que son del tipo del pro
1.12.73.

400514



cedimiento de horno, no reciben post-tratamiento, poseen valores de tinte, determinados sobre negros de humo nodulizados, de al menos aproximadamente 200, un valor para la relación de $\sqrt{\text{tinte} + 0,6 (D_a)}$ de al menos aproximadamente 317, y un pH de al menos 4,0. En la relación indicada, D_a , el diámetro aparente, se define como el diámetro, en milimicras, de una esfera sólida de carbono que contiene la misma cantidad de carbono que la cantidad media de carbono por aglomerado en un documento publicado por Avrom I. Medalia y L. Willard Richards, titulado "Tinting Strength of Carbon Black" ("Poder Colorante del Negro de Humo"), presentado a la American Chemical Society, División de Recubrimientos y Química de los Plásticos, Toronto, Canadá, mayo de 1970. El diámetro aparente, D_a , se obtiene fácilmente por la fórmula $\sqrt{2270 + 63,5 (FDB)}$ / Superficie de Yodo, expresada en unidades de metros cuadrados por gramo.

Generalmente, cuando se mezclan los nuevos negros de humo con cauchos naturales o sintéticos, se pueden utilizar cantidades del nuevo producto de negro de humo comprendidas entre aproximadamente 10 y aproximadamente 250 partes en peso por cada 100 partes en peso de caucho con objeto de impartir un grado importante de reforzamiento al mismo. No obstante, se prefiere utilizar cantidades que varían desde aproximadamente 20 a aproximadamente

25
1.12.73.

400514



madamente 100 partes en peso de negro de humo por cada
100 partes en peso de caucho, y es especialmente prefe-
rida la utilización de aproximadamente 40 a aproxima-
damente 80 partes de negro de humo por cada 100 partes de
caucho.

5

Los cauchos para los cuales son efectivos los nuevos negros de humo de esta invención como agentes de refuerzo, incluyen caucho natural y cauchos sintéticos. Entre los cauchos adecuados para uso con la presente invención se encuentran caucho natural y sus derivados tales como caucho clorado; copolímeros que contienen desde aproximadamente 10 a aproximadamente 70 por ciento en peso de estireno y desde aproximadamente 90 a aproximadamente 30 por ciento en peso de butadieno, tales 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 50 partes de estireno y 50 partes de butadieno; polímeros y copolímeros de dienos conjugados tales como polibutadieno, poliisopreno, policloropreno, y análogos, y copolímeros de tales dienos conjugados con un monómero que contiene grupo etilénico copolimerizable con ellos tal como estireno, metilestireno, cloroestireno, acrilonitrilo, 2-vinilpiridina, 5-metil-2-vinilpiri

10

15

20

25

1.12.73.

400514



dina, 5-etil-2-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, acrilatos alcohol-sustituídos tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, etil-vi
nil-cetona, metil-isopropenil-cetona, éter metil-viníli
5 co, ácidos alfa-metilen-carboxílicos y los ésteres y ami
das de los mismos tales como amida del ácido acrílico y
amida del ácido dialcohol-acrílico; asimismo, son ade-
cuados para uso en esta memoria copolímeros de etileno
y otras alfa-olefinas superiores tales como propileno,
10 buteno-1 y penteno-1; son particularmente preferidos
los copolímeros etileno-propileno en los que el conteni
do de etileno está comprendido entre 20 y 90 por ciento
en peso, y también los polímeros etileno-propileno que
contienen adicionalmente un tercer monómero tal como di
15 ciclopentadieno, 1,4-hexadieno y metileno-norborneno.

El grupo nuevo hasta ahora descrito de productos de negro de humo se puede preparar fácilmente poniendo en contacto una materia prima productora de ne
gro de humo con una corriente de gases de combustión ca
20 lientes que fluye a una velocidad lineal media de al me
nos 30,48 metros por segundo. El procedimiento para la
preparación de los nuevos negros de humo de la presente
invención se describirá con mayor detalle más adelante
en esta memoria.

25
1.12.73.

En la preparación de los gases de combus-

400514



5 tión calientes empleados para preparar el nuevo tipo de
productos de negro de humo de la presente invención, se
hacen reaccionar en cualquier cámara de combustión con-
vencional un combustible líquido o gaseoso y una corrien-
te oxidante adecuada tal como aire, oxígeno, mezclas de
aire y oxígeno, y similares. Entre los combustibles ade-
cuados para uso en la reacción con la corriente oxidan-
te en la cámara de combustión para generar los gases de
combustión calientes, se incluye cualquiera de las co-
rrientes fácilmente combustibles de gas, vapor o líqui-
do tales como hidrógeno, monóxido de carbono, metano,
acetileno, alcoholes, y queroseno. Generalmente se pre-
fiere, sin embargo, utilizar combustibles que tengan un
alto contenido de componentes que contienen carbono, y,
15 en particular, hidrocarburos. Por ejemplo, corrientes
ricas en metano tales como gas natural y gas natural
modificado o enriquecido son combustibles excelentes,
así como también otras corrientes que contienen grandes
cantidades de hidrocarburos tales como diversos gases y
líquidos de petróleo y sub-productos de refinería que
20 incluyen una fracción de etano, propano, butano y pen-
tano, fuel-oils, etcétera.

25 Los productos de negro de humo de la pre-
sente invención se preparan haciendo reaccionar los pro-
ductos de reacción de combustión antes mencionados con
1.12.73.

400514

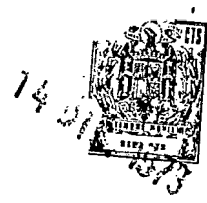


cualquiera de entre una gran diversidad de materias primas hidrocarbonadas que son fácilmente volatilizables en las condiciones de la reacción. Adecuados para uso como materias primas hidrocarbonadas son hidrocarburos insaturados tales como acetileno, olefinas tales como etileno, propileno, butileno, aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno, hidrocarburos saturados tales como metano, gas natural, etano y propano, e hidrocarburos volatilizables tales como querosenos, naftalenos, terpenos, alquitranes de etileno, productos de ciclo aromáticos, etcétera.

De acuerdo con ello, y con mayor detalle, los nuevos productos de negro de humo se preparan haciendo reaccionar una materia prima hidrocarbonada que produce negro de humo con productos gaseosos calientes de una reacción de combustión inicial que fluyen a una elevada velocidad lineal en una zona de reacción apropiada. Los gases de combustión calientes se generan fácilmente poniendo en contacto un combustible con una cantidad de oxidante, tal como aire u oxígeno, que varía desde aproximadamente 50 a aproximadamente 500 por ciento de la cantidad requerida para la combustión completa del combustible en los productos gaseosos calientes deseados en cualquier tipo de quemador convencionalmente conocido designado para producir una corriente de gases

25
1.12.73.

400514



de combustión calientes que fluya a una velocidad lineal elevada. Por otra parte, es deseable que exista un gradiente de presión entre la cámara de combustión y la cámara de reacción de al menos $0,07 \text{ kg/cm}^2$, y más preferiblemente, de aproximadamente $0,105$ a aproximadamente $0,70 \text{ kg/cm}^2$. En estas condiciones, se produce una corriente de productos de combustión gaseosos que posee suficiente energía para convertir una materia prima hidrocarbonada que produce negro de humo en los productos de negro de humo deseados. Los gases de combustión resultantes que emanan de la zona de combustión alcanzan temperaturas de al menos aproximadamente 1316°C , siendo las temperaturas más preferibles de al menos aproximadamente 1649°C . Los gases de combustión calientes son impulsados en una dirección aguas arriba a una elevada velocidad lineal, lo cual se puede conseguir haciendo pasar los gases de combustión a través de cualquier conducto o entrada adecuado que puede, opcionalmente, tener forma cónica o disponer de una restricción tal como un estrechamiento de tipo venturi convencional. Se introduce luego en la corriente de gases de combustión calientes que se desplaza a una velocidad elevada en un punto en el que existe un gradiente de presión entre la cámara de combustión y la cámara de reacción superior a aproximadamente $0,07 \text{ kg/cm}^2$, una

25
1.12.73.

400514



materia prima hidrocarbonada que produce negro de humo apropiada, asegurando así una alta velocidad de mezcla do y cizallamiento de los gases de combustión calientes y la materia prima hidrocarbonada a fin de descomponer y convertir rápida y completamente la materia prima en los nuevos negros de humo con rendimientos elevados. La materia prima hidrocarbonada se inyecta sustancialmente de manera transversal desde la periferia de la corriente de gases de combustión calientes en forma de un solo chorro o una pluralidad de pequeños chorros coherentes que penetran en las regiones interiores de la corriente de gases de combustión. En la práctica del presente procedimiento, la materia prima hidrocarbonada se puede introducir en la corriente de gas de combustión en forma de un líquido o una pulverización líquida por medio de un atomizador o boquilla de pulverización convencional, así como en forma de un gas o vapor. La cantidad de materia prima utilizada se ajustará en relación con las cantidades de combustible y oxidante empleadas, de tal modo que dé como resultado una combustión global en porcentaje para el procedimiento comprendida entre aproximadamente 15 y aproximadamente 60 por ciento, y preferiblemente, entre aproximadamente 20 y aproximadamente 50 por ciento. A continuación del período de reacción en la zona de reacción, los gases

25
1.12.73.

400514



efluentes que contienen los productos de negro de humo
deseados suspendidos en ellos se hacen pasar aguas aba-
jo a cualquier medio convencional de enfriamiento y se-
paración, con lo cual se recuperan los negros de humo.

5 La separación del negro de humo de la corriente de gas
se consigue fácilmente por medios convencionales tales
como un precipitador, un separador de ciclón, o un fil-
tro de bolsa. Además, aun cuando el tiempo de permanen-
cia depende en cada caso de las condiciones particula-
res y del negro de humo particular que se desee, el
10 tiempo de residencia del presente procedimiento puede
variar desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente
100 milisegundos, o incluso períodos de tiempo más cor-
tos.

15 En la determinación y evaluación de las
propiedades físicas y eficiencia de los negros de humo
de la presente invención, se utilizan los procedimien-
tos de ensayo siguientes:

Absorción de FDB. De acuerdo con el pro-
cedimiento indicado en ASTM D-2424-65T, se determinan
20 las características de absorción de los negros de humo
nodulizados. En resumen, el procedimiento de ensayo im-
plica la adición de ftalato de dibutilo (FDB) a un ne-
gro de humo nodulizado hasta que una transición desde
un polvo que fluye libremente a un aglomerado semi-plás

25
1.12.73.

400514



tico da como resultado un aumento brusco en la viscosidad. El valor se expresa como mililitros de ftalato de dibutilo (FDB) por cada 100 gramos de negro de humo.

5 Superficie de Yodo. De acuerdo con la técnica de absorción de yodo que sigue, se determina la superficie de los productos de negro de humo nodulizados. En este procedimiento, una muestra de negro de humo se desvolatiliza inicialmente en un período de 7 minutos a una temperatura de 926,7°C en un horno de mufla, y seguidamente se deja enfriar. La capa superior de negro de humo calcinado se desecha hasta una profundidad de 6,35 mm y se pesa el negro restante. Se añade a esta muestra una porción de 100 ml de solución de yodo 0,01 N y se agita la mezcla resultante durante 30 minutos. 10 Se centrifuga luego una parte alícuota de 50 ml de la mezcla hasta que la solución es transparente, a continuación de lo cual se valoran 40 ml de la misma, utilizando una solución al 1% de almidón soluble como indicador del punto final, con solución 0,01 N de tiosulfato sódico hasta que se ha adsorbido el yodo libre. El 15 porcentaje de yodo adsorbido se determina cuantitativamente por valoración de una muestra en blanco. Finalmente, se calcula la superficie de yodo expresada en metros cuadrados por gramo, de acuerdo con la fórmula:

25
$$\frac{(\% \text{ de Yodo Adsorbido} \times 0,937) - 4,5}{\text{Peso de Muestra}} = \text{Superficie de Yodo}$$

1.12.73.

400514



Poder Colorante: El poder colorante re-
presenta el poder cubriente relativo de un negro de hu-
mo nodulizado cuando se incorpora en una proporción en
peso de 1 a 37,5 con un óxido de zinc patrón (Florence
5 Green Seal Núm. 8, fabricado y vendido por New Jersey
Zinc Co.), se dispersa en un plastificante de tipo de
aceite de soja epoxidado (Paraplex G-62, fabricado y
vendido por Rohm and Haas Co.) y se compara con una se-
rie de negros de referencia patrones ensayados en las
10 mismas condiciones. Más particularmente, el ensayo im-
plica la trituration de negro de humo, óxido de zinc,
y plastificante, en tales proporciones que la relación
resultante de negro de humo a óxido de zinc es de 1 a
37,5. Se obtienen después medidas de reflectancia uti-
15 lizando un aparato Welch Densichron mediante una cáma-
ra de película sobre una placa de vidrio, y las lecturas
se comparan con patrones de negro de humo que tienen po-
deres colorantes conocidos. Los poderes colorantes de
los patrones de negro de humo se determinan utilizando
20 un valor asignado arbitrariamente de 100% para el poder
colorante del negro de humo SRF patrón de Cabot. En es-
te caso, como se hace convencionalmente, el negro de
humo SRF patrón al que se ha asignado arbitrariamente
un valor de 100% para el poder colorante, es negro de
25 horno semi-reforzante Sterling S ó Sterling R, fabrica-
1.12.73.

400514



do por Cabot Corporation. Ambos negros de referencia
Sterling R ó Sterling S se caracterizan por tener, entre
otras propiedades, un área superficial de nitrógeno BET
de aproximadamente 23 m²/g, una absorción de aceite de
5 aproximadamente 65 a 70 kg de aceite por cada 100 kg de
negro, y un diámetro medio de partícula de aproximada-
mente 800 Angstroms, determinado por microscopía elec-
trónica. La única diferencia estriba en que el negro de
humo Sterling R se encuentra en forma harinosa, mien-
10 tras que el negro de humo Sterling S se halla en forma
de nódulos. De acuerdo con ello, el negro seleccionado
para fines de referencia se determina entonces por el
estado de los negros cuyo poder colorante haya de medir
se. Así pues, el negro de humo semi-reforzante Sterling
15 R ó Sterling S se considera como el patrón de referen-
cia primario para la determinación de los poderes colo-
rantes de los restantes negros.

Además, como se ha descrito arriba, se
utilizan negros de humo adicionales como referencias
20 para el establecimiento de valores de poder colorante
que cubran el campo de aproximadamente 30% a aproxima-
damente 250 por ciento. Estos se determinan con rela-
ción al patrón primario que tiene el valor asignado
arbitrariamente de 100% para el poder colorante. De es-
25 ta manera, se puede disponer de una serie de negros
1.12.73.

400514



5 que tienen un campo extenso de poderes colorantes a fin de proporcionar negros de referencia que se aproximen todo lo posible al negro que se desea medir. Como ejemplos de negros de humo empleados como patrones auxiliares de poder colorante para los fines del procedimiento arriba indicado, se pueden citar los negros siguientes fabricados por Cabot Corporation. Las propiedades analíticas se determinan de acuerdo con los procedimientos de ensayo indicados en la presente solicitud de patente.

10

1.12.73.

1.12.73.

Propiedades Analíticas	Sterling MI (Térmico Medio)	Sterling FT (Térmico Fino)	Vulcan 6H	Vulcan 9
Poder colorentante, %	31	56	220	252
Area superficial de yodo, m ² /g	5,0	8,4	109,6	118,5
Absorción de DBP, cc/100 g	33,6	35,9	131,4	116,9

400514



400514



5 Para fines de referencia, el poder colorante de IRB Núm. 3, determinado de acuerdo con el procedimiento arriba indicado, es el 208% del negro semi-reforzante Sterling S primario. Esto se describe también en la publicación antes mencionada acerca del Negro de Referencia para la Industria Núm. 3 ("Industry Reference Black"), de Juengel y O'Brien.

10 Evaluación del Desgaste en Carretera: El procedimiento para medir y evaluar el desgaste en carretera o la banda de rodadura es bien conocido en la técnica y se describe con todo detalle en el Informe del Servicio Técnico de Cabot Corporation Núm. TG-67-1 titulado "The Use of Multi-Section Treads in Tire Testing" (El Empleo de Llantas de Sección Múltiple en el Ensayo de Neumáticos), del que es autor Fred E. Jones (1967).
15 Debe tenerse presente que, como en el caso de cualquier procedimiento para medir evaluaciones de desgaste, las evaluaciones se hacen con relación a un negro de referencia patrón al que se asigna arbitrariamente un valor de evaluación de desgaste de 100 por ciento. En este caso, el negro seleccionado como patrón de referencia para evaluar el desgaste en carretera es un negro de tipo ISAF (de horno, de resistencia a la abrasión excelente intermedio), que tiene una designación ASTM de N-220,
20 fabricado por Cabot Corporation y caracterizado además
25
1.12.73.

400514



por poseer un poder colorante de 232%, un área superficial de yodo de 97,9 m²/g, una absorción de DBP de 114,9 cc/100 g, y una densidad de 0,355 kg/dm³. Para facilitar la referencia, este negro de referencia para bandas de rodadura se describe como negro de referencia de tipo ISAF de Cabot Núm. D-6607. El método arriba indicado para determinar las evaluaciones de desgaste relativo de materiales para bandas de rodadura es preferido al empleo de ensayos de laboratorio para medida de la abrasión, dado que es sabida la dificultad de extrapolar tales resultados al comportamiento real. De acuerdo con ello, los resultados de desgaste en carretera que se presentan aquí reflejan con exactitud el comportamiento de los materiales para bandas de rodadura con relación al negro de tipo ISAF patrón de Cabot Núm. D-6607, al que se ha asignado arbitrariamente un valor de 100 por ciento.

En la realización de las evaluaciones de desgaste en carretera arriba indicadas, se utiliza la siguiente formulación de ingredientes, expresados en partes en peso, los cuales se mezclan por medio de un molino Banbury.

1.12.73.

400514



	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes en Peso</u>
	Estireno-butadieno	89,38
	Cis-4-polibutadieno	35
	Negro de humo	75
5	Sundex 790	25,62
	Oxido de zinc	3
	Sunproof Mejorado	2,5
	Wingstay 100	2
	Acido esteárico	2
10	Santocure (CBS)	1,4
	Azufre	1,75

Con respecto a la formulación que antecede para uso en ensayos de carretera, que se designa más adelante en esta memoria como RTF-1, Santocure (CBS) es la designación comercial de N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida, un agente de curado para sistemas de caucho; Sundex 790 es el nombre comercial de un plastificante vendido por Sun Oil Company; Sunproof Mejorado es el nombre comercial de un antiozonizante vendido por Uniroyal Chemical Company; y Wingstay 100 es el nombre comercial de un estabilizador que comprende diaril-p-fenilendiaminas mezcladas vendidas por Goodyear Tire and Rubber Company.

Rebote: Esta característica se determina de acuerdo con el procedimiento indicado en ASTM D

25 1054-66.
1.12.73.

400514



La invención se comprenderá más fácilmente con referencia a los ejemplos que siguen, los cuales describen la preparación detallada de compuestos representativos. Existen, por supuesto, muchas otras formas de esta invención que serán evidentes para los expertos en la técnica, una vez que haya sido descrita plenamente la invención, y se reconocerá, de acuerdo con lo anterior, que estos ejemplos se dan únicamente con fines de ilustración, y que no deben interpretarse como limitantes del alcance de esta invención en manera alguna.

Ejemplo 1

En este ejemplo, se emplea un aparato de reacción apropiado provisto de medios para suministrar los reactivos productores del gas de combustión, es decir, un combustible y una corriente oxidante, bien sea como corrientes separadas o como productos gaseosos de reacción previamente quemados, así como de medios para suministrar al aparato la materia prima hidrocarbonada que produce negro de humo. El aparato se puede construir de cualquier material adecuado tal como metal, y puede estar provisto de un aislamiento refractario o rodeado por medios de enfriamiento tales como un líquido recirculante que es preferiblemente agua. Adicionalmente, el aparato de reacción está equipado con medios de registro de temperatura y presión, medios para enfriar

1.12.73.

400514



bruscamente la reacción de formación del negro de humo tales como boquillas de pulverización, medios para enfriar el producto de negro de humo y medios para separar y recuperar el negro de humo de otros sub-productos indeseados. De acuerdo con ello, en la realización del presente procedimiento para la preparación de los nuevos negros de humo, se emplea el método siguiente. Con objeto de obtener la llama deseada, se introducen en una zona de combustión del aparato a través de una o más entradas aire precalentado a una temperatura de 398,9°C a un caudal de 9339 m³ normales por hora y gas natural a un caudal de 665 m³ normales por hora, generándose así una corriente de gases de combustión que fluye en una dirección aguas abajo a una velocidad lineal elevada que posee una presión cinética al menos 0,07 kg/cm² mayor que la presión de la cámara de reacción. De acuerdo con ello, en una realización preferida de la presente invención, la corriente de gases de combustión que fluye rápidamente se hace pasar a través de una porción estrechada o cónica del aparato que tiene una sección transversal o garganta fija tal como una garganta de tipo venturi convencional con objeto de aumentar la velocidad lineal de la corriente de gases de combustión. Se introduce luego transversalmente en la corriente resultante de gases de combustión calien-

5
10
15
20
25

1.12.73.

400514



tes que tiene la presión cinética deseada, una materia
prima hidrocarbonada que produce negro de humo a una
presión de 19,7 kg/cm² manom. a través de uno o más con-
ductos o entradas localizados periféricamente a la co-
rriente de gases de combustión, a un caudal de 1590 li-
5 tros por hora. La materia prima hidrocarbonada empleada
es "Gulf Oil", que es un combustible que tiene un conte-
nido de carbono de 90,3% en peso, un contenido de hidró-
geno de 7,9% en peso, un contenido de azufre de 1,9% en
10 peso, una proporción de hidrógeno a carbono de 1,04, un
Indice de Correlación B.M.C.I. de 126, una densidad re-
lativa de acuerdo con ASTM D-287 de 1,07, una densidad
API de acuerdo con ASTM D-287 de 0,4, una viscosidad en
Segundos Saybolt Universal (ASTM D-88) a 54,4°C de 95,2,
15 una viscosidad en Segundos Saybolt Universal (ASTM D-88)
a 98,9°C de 40,4, y un contenido de asfaltenos de 2,5%.
Se añaden ulteriormente a la zona de reacción 2,40 gra-
mos de cloruro potásico por cada 100 litros de combusti-
ble utilizados. Las condiciones de reacción utilizadas
20 en este caso son tales que se proporcione una combus-
tión global de 33,3%. La reacción de formación del ne-
gro de humo se enfría luego bruscamente con agua a una
temperatura de 676,7°C a 704,4°C en una zona separada
aguas abajo de la zona de reacción, y los gases que con-
25 tienen negro de humo resultantes se someten a las eta-
1.12.73.

400514 14



pas convencionales de enfriamiento, separación y recuperación del producto de negro de humo. El producto de negro de humo así obtenido se caracteriza por tener un poder colorante de 268, una superficie de yodo de 101, un valor de absorción de FDB de 115, un pH de 8,2, un diámetro aparente, D_a , de 95, y un valor para la relación $\sqrt{\text{poder colorante} + 0,6 (D_a)}$ de 325.

Ejemplo 2

Un aparato de reacción adecuado como el descrito en el Ejemplo 1 se carga con aire precalentado a 404,4°C a un caudal de 9905 m³ normales por hora y con gas natural a un caudal de 698 m³ normales por hora con objeto de producir una llama apropiada para que se lleve a cabo la reacción. A los gases de combustión que fluyen aguas abajo, que se han hecho pasar a través de una porción estrechada o cónica del aparato, se incorpora luego la materia prima hidrocarbonada denominada "Gulf Oil" a una presión de 22,1 kg/cm² manom. y a un caudal de 1416 litros/hora. Se introduce cloruro potásico en una cantidad de 6 gramos por cada 100 gramos de combustible. En esta operación, se mantienen las condiciones de reacción de tal manera que se proporcione una combustión global de 42,3%, y los aportes de agua para el enfriamiento brusco se mantienen a 760°C. Una vez concluida la reacción, se obtiene un producto de negro

1.12.73.

400514



de humo que tiene un poder colorante de 275, una superficie de yodo de 116 metros cuadrados por gramo, un valor de absorción FDB de 112, un diámetro aparente, D_a , de 81, un valor para la relación $\sqrt{\text{poder colorante} + 0,6 (D_a)}$ de 323, y un valor de pH de 6,0.

Ejemplo 3

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, se introducen en una zona de combustión una corriente de aire a una temperatura de 398,9°C a un caudal de 8462 m³ normales/hora, y una corriente de gas natural a un caudal de 606 m³ normales/hora para producir la llama deseada. Se incorpora después a los productos gaseosos de la reacción de combustión, a una presión de 21,4 kg/cm² manom. como materia prima hidrocarbonada, "Gulf Oil" a un caudal de 1930 litros/hora, y se mantienen las condiciones de reacción de tal manera que se produzca una combustión global de 29,8%. Durante la preparación del negro de humo de este ejemplo, se añade cloruro potásico en una cantidad de 3 gramos por cada 100 gramos de aceite combustible ("fuel-oil"), y se lleva a cabo el enfriamiento brusco utilizando agua que se mantiene a 676,7-704,4°C. El producto de negro de humo resultante se caracteriza por tener un poder colorante de 252, una superficie de yodo de 81 m² por gramo, un valor de absorción FDB de 123, un diámetro aparente, D_a , de 124,

25
1.12.73.

400514



un valor para la relación $\left[\text{poder colorante} + 0,6 (D_a) \right]$ de 327, y un pH de 9,0.

Ejemplo 4

De acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, aire precalentado a 426,7°C a un caudal de 9622 m³ normales/hora y gas natural a un caudal de 724,5 m³ normales/hora se alimentan a la zona de combustión del aparato de reacción. Al flujo resultante aguas abajo de gases de combustión calientes, se incorpora materia prima hidrocarbonada "Gulf Oil" a una presión de 14,1 kg/cm² manom. a un caudal de 2070 litros/hora. La reacción se lleva a cabo con una combustión global de 30,7%, y el agua de enfriamiento brusco se mantiene a 704,4°C. Se obtiene un producto de negro de humo que tiene un poder colorante de 235, una superficie de yodo de 72, un valor de absorción FDB de 131, un diámetro aparente, D_a , de 147, un valor para la relación $\left[\text{poder colorante} + 0,6 (D_a) \right]$ de 323, y un valor de pH de 8,1.

Ejemplo 5

De acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, oxígeno a un caudal de 56,6 m³ normales/hora y gas natural a un caudal de 21,9 m³ normales/hora se alimentan a la zona de combustión del aparato de reacción hasta que se produce la llama deseada. Se incorpora al flujo de productos gaseosos calientes aguas abajo de la

25
1.12.73.

400514



14.12.73

reacción de combustión, una materia prima hidrocarbonada a un caudal de 50,3 litros/hora. La materia prima hidrocarbonada utilizada es Sunray DX, como se describe más adelante en esta memoria. La reacción se lleva a cabo con una combustión global de 33,3%. Sunray DX es un combustible que tiene un contenido de carbono de 91,1% en peso, un contenido de hidrógeno de 7,9% en peso, un contenido de azufre de 1,3% en peso, una proporción de hidrógeno a carbono de 1,04, un Índice de Correlación B.M.C.I. de 133, una densidad relativa de acuerdo con ASTM D-287 de 1,09, una densidad API de acuerdo con ASTM D-287 de -2,6, una viscosidad en Segundos Saybolt Universal (ASTM D-88) a 54,4°C de 350, una viscosidad en Segundos Saybolt Universal (ASTM D-88) a 98,9°C de 58, y un contenido de asfaltenos de 5,7%. El producto de negro de humo resultante se caracteriza por tener una superficie de yodo de 127 m²/g, un valor de absorción FDB de 215, un poder colorante de 247, un pH de 8,1, un diámetro aparente, D_a, de 125, y un valor para $\sqrt{\text{poder colorante} + 0,6 (D_a)}$ de 322.

Ejemplo 6

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, se introducen en la zona de combustión del aparato oxígeno a un caudal de 56,6 m³ normales/hora y gas natural a un caudal de 17,7 m³ normales/hora con objeto de pro-

25
1.12.73.

400514



ducir la llama deseada. Se incorpora luego a la corriente de gases de combustión calientes que emerge de la zona de combustión, como materia prima hidrocarbonada, Sunray DX a un caudal de 60,9 litros/hora. La reacción se lleva a cabo con una combustión de 30,1%. El producto de negro de humo resultante tiene una superficie de yodo de $136 \text{ m}^2/\text{g}$, un valor de absorción FDB de 157, un poder colorante de 268, un pH de 7,4, un diámetro aparente, D_a , de 90, y un valor para $\sqrt{\text{poder colorante} + 0,6 (D_a)^2}$ de 322.

Ejemplo 7

De acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, se carga aire que se ha precalentado a $371,1^\circ\text{C}$ en la zona de combustión del aparato a un caudal de 2407 metros cúbicos normales por hora junto con gas natural a un caudal de 2189 metros cúbicos normales por hora con objeto de crear el ambiente deseado. En la corriente resultante aguas abajo de gases de combustión calientes se carga como material de alimentación hidrocarburado Shamrock Oil a una presión de $22,1 \text{ kg/cm}^2$ manom. y a un caudal de 492 litros por hora. El material de alimentación Shamrock es un combustible que tiene un contenido de carbono de 91,2%, un contenido de hidrógeno de 8,3%, un contenido de azufre de 0,5%, una proporción de hidrógeno a carbono de 1,08, un Índice de Corre

1.12.73.

400514



lación del Bureau of Mines (B.M.C.I.) de 116, una densidad relativa de 1,06 (ASTM D 287), una densidad API de acuerdo con ASTM D 287 de 1,8, una viscosidad en SSU (ASTM D 88) a 54,4°C de 247, una viscosidad en SSU (ASTM D 88) a 98,9°C de 54,2, y un contenido en asfalte nos de 7,2 por ciento. La reacción se lleva a cabo para una combustión global de 31%, y el negro de tipo HAF-HS resultante se produce con un rendimiento satisfactorio. El negro resultante tiene un área superficial de yodo de 72 m²/g, un poder colorante de 242%, un valor de absorción de DBP de 142 cc/100 g, un diámetro aparente, D_a, de 156,8, y un valor para $\sqrt{\text{poder colorante} + 0,6 (D_a)^2}$ de 336,1.

Ejemplo 8

De acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 7, se cargan en la zona de combustión aire precalentado a 371,1°C a un caudal de 2407 m³ normales/hora y gas natural a un caudal de 2189 m³ normales/hora. Se introduce el combustible Shamrock descrito anteriormente en esta memoria a una presión de 22,7 kg/cm² manom. a través de ocho aberturas de un tamaño de 635 micras, desde la periferia hasta los gases de combustión que pasan a gran velocidad, a un caudal de 390 litros/hora, y la reacción se lleva a cabo para una combustión global de 36,5%. El negro resultante que se obtiene con

1.12.73.

400514



un rendimiento satisfactorio, y que es del tipo ISAF-HS, se caracteriza por tener un área superficial de yodo de 99 m²/g, un poder colorante de 267%, un valor de absorción de DBP de 144 cc/100 g, un diámetro aparente, D_a, de 115,3, y un valor para $\sqrt{\text{poder colorante} + 0,6 (D_a)}$ de 336,2.

Ejemplo 9

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 7, se introduce aire precalentado a una temperatura de 371,1°C a un caudal de 2832 m³ normales/hora en la zona de combustión junto con gas natural a un caudal de 257 m³ normales/hora para producir los gases de combustión deseados. En la corriente resultante aguas abajo de gases de combustión calientes se carga combustible Shamrock como se ha descrito en esta memoria a una presión de 22,6 kg/cm² manom., a un caudal de 432 litros por hora, y la reacción se verifica para una combustión global de 38,3 por ciento. El negro obtenido en este caso es del tipo SAF-HS (negro de horno de estructura superior, y de resistencia excelente a la abrasión) y se caracteriza adicionalmente por tener un área superficial de yodo de 119,7 m²/g, un poder colorante de 295%, un valor de absorción de DBP de 137,2 cc/100 g, un diámetro aparente, D_a, de 91,7, y un valor para $\sqrt{\text{poder colorante} + 0,6 (D_a)}$ de 350.

1.12.73.

400514



Las composiciones de caucho de esta invención se preparan fácilmente por métodos mecánicos convencionales. Por ejemplo, el caucho y el agente reforzador de negro de humo se mezclan íntimamente uno con otro en una máquina de mezclado convencional del tipo utilizado normalmente para mezclar caucho o plásticos tal como un mezclador Banbury y/o un mezclador de rodillos con objeto de asegurar una dispersión satisfactoria. Las composiciones de caucho se mezclan de acuerdo con formulaciones industriales patrones, tanto para formulaciones que contienen caucho natural como para formulaciones que contienen caucho sintético.

En los ejemplos que siguen, se demuestran los resultados ventajosos e inesperados logrados por el empleo de los productos de negro de humo descritos anteriormente en esta memoria como aditivos en formulaciones de caucho. Será evidente, por supuesto, que los ejemplos, si bien son ilustrativos de la presente invención, no deben considerarse como limitantes o restrictivos en manera alguna.

Ejemplo 10

En un mezclador de rodillos convencional, se prepara una mezcla homogénea a base de 100 partes en peso de caucho natural, 5 partes en peso de óxido de zinc, 3 partes en peso de ácido esteárico, 2,5 partes en

1.12.73.

400514



5 peso de azufre, 0,6 partes en peso de disulfuro de mer-
captobenzotiazilo (MBTS) y 50 partes en peso del negro
de humo preparado de acuerdo con el Ejemplo 1. La com-
posición resultante se vulcaniza seguidamente a 145°C
durante un período de 30 minutos. La determinación de
las propiedades del producto vulcanizado da un valor
de 49,5 para la viscosidad Mooney ML-4' a 121,1°C, una
resistencia a la tracción de 320,6 kg/cm², un módulo
del 300% de 187,0 kg/cm², un alargamiento de 495%, y
10 una dureza Shore de 73. Utilizando el péndulo de rebo-
te Goodyear-Healey de acuerdo con el método ASTM D
1054-66, se determina que el rebote porcentual es 63,2.

Ejemplo 11

15 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo
10 y utilizando en lugar del negro de humo empleado en
el mismo, 50 partes en peso del negro de humo del Ejem-
plo 2, se obtiene una composición que tiene un módulo
del 300% de 148,3 kg/cm², una resistencia a la trac-
ción de 298,1 kg/cm², un alargamiento de 540%, una dure-
za Shore A de 65,5, una viscosidad Mooney ML-4' a
20 121,1°C de 44,9, y un rebote porcentual de 60,5.

Ejemplo 12

25 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo
10 y empleando 50 partes en peso del negro de humo del
Ejemplo 3 en sustitución del negro de humo utilizado
1.12.73.

400514



5 en aquél, se prepara un caucho vulcanizado. Los resultados analíticos encontrados para este producto vulcanizado incluyen una resistencia a la tracción de 300,9 kg/cm², un módulo del 300% de 199,7 kg/cm², un alargamiento de 440%, una dureza Shore A de 72,5, una viscosidad Mooney ML-4' a 121,1°C de 46,9, y un rebote porcentual de 65,3.

Ejemplo 13

10 De acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 10, se prepara un producto vulcanizado utilizando 50 partes en peso del negro de humo del Ejemplo 4. Los ensayos realizados sobre el producto vulcanizado revelan un módulo del 300% de 198,2 kg/cm², una resistencia a la tracción de 283,3 kg/cm², un alargamiento de 420 por ciento, una dureza Shore A de 68, una viscosidad Mooney ML-4' a 121,1°C de 46,5, y un rebote porcentual de 66,7.

Ejemplo 14

20 Utilizando 50 partes en peso de negro de humo preparado como se muestra en el Ejemplo 5, se produce un caucho vulcanizado de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 10. El vulcanizado obtenido posee un módulo del 300% de 158,9 kg/cm², una resistencia a la tracción de 196,8 kg/cm², un alargamiento de 360%, una dureza Shore A de 71, una viscosidad Mooney ML-4' a 1.12.73.

400514



121,10C de 56, y un rebote porcentual de 51,3.

Ejemplo 15

5 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 10, se prepara un caucho vulcanizado utilizando, en lugar del negro de humo empleado en aquél, 50 partes en peso del negro de humo del Ejemplo 6. El vulcanizado se caracteriza por tener un módulo del 300% de 172,2 kg/cm², una resistencia a la tracción de 237,6 kg/cm², un alargamiento de 380%, una dureza Shore A de 67, una viscosidad Mooney ML-4' a 1000C de 91, y un rebote porcentual de 57,6.

Ejemplo 16

15 De acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 10, se prepara un caucho vulcanizado utilizando el negro del Ejemplo 7. Se encuentra que el vulcanizado posee un módulo del 300% de 197,5 kg/cm² y una resistencia a la tracción de 292,2 kg/cm².

Ejemplo 17

20 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 10 y empleando el negro del Ejemplo 8 en sustitución del utilizado en aquél para la preparación del caucho vulcanizado, las propiedades obtenidas para el mismo son un módulo del 300% de 195,4 kg/cm² y una resistencia a la tracción de 309,8 kg/cm². El negro utilizado en esta formulación, como se ha indicado anteriormente,

25
1.12.73.

400514



es un tipo de estructura superior ISAF.

Ejemplo 18

Utilizando el negro del Ejemplo 9, se pre
para un caucho vulcanizado de acuerdo con el procedi-
5 miento del Ejemplo 10. El vulcanizado se caracteriza
por tener un módulo del 300% de $177,5 \text{ kg/cm}^2$ y una re-
sistencia a la tracción de $309,1 \text{ kg/cm}^2$.

Ejemplo 19

10 100 partes en peso de un copolímero de
23,5 partes de estireno y 76,5 partes de butadieno,
1,5 partes en peso de ácido esteárico, 5 partes en peso
de óxido de zinc, 2 partes en peso de disulfuro de mer-
captobenzotiazilo (MBTS), 2 partes en peso de azufre y
15 50 partes en peso del producto de negro de humo descri-
to en el Ejemplo 1, se mezclan en un mezclador de rodi-
llos para formar una mezcla homogénea. La composición
resultante se vulcaniza luego a 145°C durante un perío-
do de 50 minutos. Los ensayos de la mezcla referentes
a las propiedades del caucho convencional revelan un
20 valor para la viscosidad Mooney ML-4' a 100°C de 88,
una resistencia a la tracción de $350,1 \text{ kg/cm}^2$, un módu-
lo del 300% de $165,9 \text{ kg/cm}^2$, un alargamiento de 540%
y una dureza Shore A de 74. Adicionalmente, utilizando
el péndulo de rebote Goodyear-Healey, se determina que
25 el rebote porcentual es 53,4.

1.12.73.

400514



Ejemplo 20

5 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 19
y utilizando en lugar del negro de humo empleado en el
mismo un negro de humo como el preparado en el Ejemplo
2, se obtiene un producto vulcanizado de caucho curado.
Los resultados obtenidos sobre este producto vulcaniza-
do muestran un módulo del 300% de 169,4 kg/cm², una re-
sistencia a la tracción de 356,4 kg/cm², un alargamien-
to de 530%, una viscosidad Mooney ML-4' a 100°C de 94,8,
10 una dureza Shore A de 72,3, y un rebote porcentual de
51,9.

Ejemplo 21

15 Se produce un vulcanizado de caucho cura-
do de acuerdo con el Ejemplo 19 con la excepción de que,
en lugar del negro de humo utilizado en aquél, se em-
plean en este caso 50 partes en peso de negro de humo
fabricado como se ha descrito en el Ejemplo 3. Las medi-
das efectuadas sobre este vulcanizado revelan una visco-
sidad Mooney ML-4' de 86,4 a 100°C, una resistencia a
20 la tracción de 331,1 kg/cm², un módulo del 300% de
192,6 kg/cm², un alargamiento de 480%, una dureza Shore
de 70,5, y un rebote porcentual de 55,6.

Ejemplo 22

25 De acuerdo con el procedimiento del Ejem-
plo 19, se prepara un vulcanizado utilizando 50 partes
1.12.73.

400514



5 en peso del negro de humo del Ejemplo 4. Los ensayos efectuados sobre el vulcanizado revelan un módulo del 300% de 210,2 kg/cm², una resistencia a la tracción de 329,0 kg/cm², un alargamiento de 450%, y una viscosidad Mooney ML-4' a 100°C de 88,1.

Ejemplo 23

10 100 partes en peso de un copolímero formado por 23,5 partes de estireno y 76,5 partes de butadieno, 3 partes en peso de óxido de zinc, 1,5 partes en peso de ácido esteárico, 8 partes en peso de mezcla
15 ablandadora, 1,75 partes en peso de azufre, 1,0 partes en peso de Flexamine, 1,25 partes en peso de Santocure (CBS) y 50 partes en peso del producto de negro de humo descrito en el Ejemplo 5 se mezclan en un mezclador de rodillos para dar una mezcla homogénea. La composición resultante se cura después a 145°C durante un período de 40 minutos. Los ensayos de la mezcla referentes a propiedades convencionales del caucho revelan un
20 valor para la viscosidad Mooney ML-4' a 100°C de 66, una resistencia a la tracción de 282,6 kg/cm², un módulo del 300% de 191,2 kg/cm², un alargamiento de 440% y una dureza Shore A de 71. Con relación a esta formulación, la mezcla ablandadora comprende porciones iguales de aceite nafténico vendido bajo la designación comercial de Circosol 42 XH por Sun Oil Company y un hi-
25
1.12.73.

400514



drocarburo de petróleo polímero saturado vendido bajo el nombre comercial de Paraplex por C.P. Hall Company. Flexamine es la designación comercial de un antioxidante vendido por U.S. Rubber Company. Santocure (CBS) es la designación comercial correspondiente a la N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida, un agente de curado para sistemas de caucho.

Ejemplo 24

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 23, se prepara un vulcanizado de caucho curado utilizando, en lugar del negro de humo empleado en el mismo, 50 partes en peso del negro de humo del Ejemplo 6. El vulcanizado curado a 145°C durante 50 minutos se caracteriza por tener un módulo del 300% de 196,8 kg/cm², una resistencia a la tracción de 270,0 kg/cm², un alargamiento de 390%, una dureza Shore A de 69, una viscosidad Mooney ML-4' a 100°C de 96, y un rebote porcentual de 49,2.

Ejemplo 25

De acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 19, se prepara un vulcanizado utilizando 50 partes en peso del negro de tipo HAF de estructura superior del Ejemplo 7. Se encuentra que el vulcanizado resultante tiene un módulo del 300% de 228,9 kg/cm², una resistencia a la tracción de 341,0 kg/cm², y una viscosidad

25
1.12.73.

400514



Mooney ML-4' a 100°C de 92,6.

Ejemplo 26

5 Utilizando el negro de tipo ISAF de estructura superior del Ejemplo 8, se prepara, de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 19, un caucho vulcanizado que tiene un módulo del 300% de 224,7 kg/cm², una resistencia a la tracción de 331,9 kg/cm², y una viscosidad Mooney ML-4' a 100°C de 99,2.

Ejemplo 27

10 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 19, se prepara un vulcanizado utilizando el negro de tipo SAF de estructura superior del Ejemplo 9 descrito anteriormente en esta memoria. Los ensayos realizados revelan que este vulcanizado se caracteriza por tener un
15 módulo del 300% de 212,0 kg/cm², una resistencia a la tracción de 353,3 kg/cm², y una viscosidad Mooney ML-4' a 100°C de 105.

Ejemplo 28

20 Para fines de determinación de las evaluaciones de desgaste en carretera, se preparan cauchos vulcanizados de la formulación descrita en detalle anteriormente en esta memoria, utilizando cada uno de los negros preparados en los Ejemplos 1 a 4 y 7 a 9. No pudo disponerse de datos concernientes a desgaste en carretera sobre cauchos vulcanizados preparados utilizan-
25
1.12.73.

400514



5 do los negros de los Ejemplos 5 y 6. Adicionalmente, como se ha mencionado en los procedimientos de ensayo para la determinación de las evaluaciones de desgaste en carretera, se presentan en la TABLA I siguiente los resultados relativos al negro de tipo ISAF patrón de Cabot, al cual se asigna arbitrariamente una evaluación de desgaste en carretera de 100 por ciento.

1.12.73.



TABLA I
(* Negros de Humo fabricados y vendidos por Cabot Corporation)

Muestra de Negro de Humo	Tipo representativo de Negro de Humo	Evaluación de desgate en carretera con relación al Negro ISAF patrón de Cabot, %	[Poder Colorante + I ₂ SA 0,6 (2270 + 63,5 DBP)]
Ejemplo 1	ISAF	103	325
Ejemplo 2	SAF	105	323
Ejemplo 3	Vulcan 5H [⊕]	102	327
Ejemplo 4	HAF-HS	98,5	323
Ejemplo 7	HAF-HS	106	336
Ejemplo 8	ISAF-HS	117	336
Ejemplo 9	SAF-HS	112	350
Vulcan 3 [⊕]	HAF	86	284
Vulcan 3H [⊕]	HAF-HS	93	291
Vulcan 5H [⊕]	-	98	304
Vulcan 6 [⊕]	ISAF	100	291
Vulcan 6H [⊕]	ISAF-HS	102	302
Vulcan 9 [⊕]	SAF	102	300
Vulcan 9H [⊕]	SAF-HS	103	286

1.12.73.

400514



14 01 1973

Por los datos presentados en la Tabla I anterior, se verá que los negros de humo fabricados convencionalmente y vendidos por Cabot Corporation para uso en caucho como agentes de refuerzo, que llevan las designaciones de denominación comercial de negros de humo Vulcan 3 a Vulcan 9H, cubren el campo que va desde los negros de tipo HAF hasta los negros de tipo SAF de estructura superior. Como se muestra en la tabla, las evaluaciones de desgaste en carretera de estos negros reforzadores de caucho convencionalmente asequibles abarcan desde un valor mínimo de 86% a un máximo de 103%, y puede verse además que estos negros se caracterizan por propiedades analíticas que cuando se calculan de acuerdo con la relación del factor de color dada por
$$\sqrt{\text{poder colorante} + \frac{0,6 (2270 + 63,5 \text{ DBP})}{I_2 \text{SA}}}$$
 dan valores para el factor de color de aproximadamente 300. De un modo totalmente inesperado, se ha demostrado ahora, como en el caso de los negros de los Ejemplos 1, 2, 3 y 4, que los negros de la presente invención, que tienen áreas superficiales de yodo similares a los negros convencionales, muestran evaluaciones de desgaste en carretera excelentes. Si bien esta evaluación excelente de la banda de rodadura se ilustra en el caso de los negros que tienen altos factores de color, como se ha calculado arriba, aquélla se evidencia

5
10
15
20
25
1.12.73.

400514



particularmente por los negros de los Ejemplos 7, 8 y 9, en los que las evaluaciones de la banda de rodadura son aproximadamente de un 10 a un 15% más altas que las de los negros disponibles más próximos fabricados convencionalmente y vendidos por Cabot Corporation. Es te aumento espectacular en las evaluaciones de la banda de rodadura que se considera extremadamente importante por los expertos en la técnica, es característico de los negros de la presente invención que tienen factores de color de al menos aproximadamente 335. Se ha encontrado, por consiguiente, que se prefiere emplear negros que tengan los factores de color máximos asequibles para un área superficial de yodo dada, ya que tales negros impartirán normalmente a las composiciones de caucho las más intensas propiedades reforzantes, al propio tiempo que impartirán características de comportamiento satisfactorias a los materiales para bandas de rodadura. Por ejemplo, en el caso de los negros de tipo HAF-HS como se ha indicado arriba, el negro de humo convencional Vulcan 3H, que tiene un área superficial de yodo de 70 m²/g y un factor de color inferior a 300, tiene una evaluación de banda de rodadura de 93%; un negro de tipo HAF-HS análogo, como el indicado en el Ejemplo 4 de la presente invención, que tiene un área superficial de yodo semejante, es decir, 72 m²/g, pero que tiene un factor de color superior a 300, tiene una evaluación de banda de rodadura de 98%.

5

10

15

20

25

1.12.73.

400514



tor de color de 323, exhibe, según se ha encontrado ahora, una evaluación de la banda de rodadura de 98,5%, lo cual representa un aumento muy deseable comparado con su contrapartida convencional; y otro negro de tipo

5 HAF-HS similar, como el representado en el Ejemplo 7 de la presente solicitud de patente, que posee también un área superficial de yodo de $72 \text{ m}^2/\text{g}$, pero que tiene un factor de color de 336, exhibe una evaluación de banda

10 de rodadura de 106%, lo que representa un aumento de 13% comparado con el negro convencional que constituye su contrapartida. Sobre la base de datos de este tipo, se deduce claramente que los negros de áreas superficiales de yodo similares serán negros que proporcionarán mayor resistencia a la banda de rodadura a medida que

15 el factor de color de tales negros aumente a valores más altos.

Con el fin de presentar una comparación más conveniente del empleo de los negros de esta invención como negros para caucho con los negros de humo de

20 calidad para caucho convencionales producidos y vendidos por Cabot Corporation, se presentan las tres tablas siguientes. En la Tabla II se presenta, para cada uno de los negros que figuran en ella, un resumen de sus propiedades analíticas. Los datos acerca de las

25 propiedades físicas más importantes atribuibles al uso

1.12.73.

400514



de cada uno de los negros tanto en formulaciones de
caucho natural como en formulaciones de caucho sintéti-
co industriales, se presentan en las Tablas III y IV
a continuación. Los datos concercientes a los negros de
5 humo de calidad para caucho convencionales son publica-
dos y distribuidos ampliamente por Cabot Corporation,
y se ha insistido en este caso con un énfasis particu-
lar acerca del Informe Técnico RG-130 titulado "Cabot
Carbon Blacks in a Variety of Elastomers" (Negros de
10 Humo Cabot en una Diversidad de Elastómeros), publica-
do por Cabot Corporation en enero de 1970. En este in-
forme técnico, en las páginas 4 y 6, se presentan valo-
res de las propiedades físicas de formulaciones de cau-
cho natural y sintético (SBR) que contienen todos los
15 negros de humo para caucho comercialmente asequibles.
Son éstos los datos que se reproducen en las Tablas
III y IV para cada uno de los negros convencionales con-
siderados aquí como negros testigo. Además, se incluyen
en las Tablas II, III y IV datos acerca del Negro de
20 Referencia para la Industria Núm. 3 (al que se hace re-
ferencia de aquí en adelante como IRB Núm. 3), dado que
este negro ha sido el negro de referencia aceptado des-
de junio de 1970. Los datos acerca de IRB Núm. 3 repro-
ducidos a continuación se encuentran en el Technical
25 Service Report TG-70-1 que lleva por título "Industry
1.12.73.

400514



Reference Black No. 3" (Negro de Referencia para la Industria Núm. 3), escrito por Juengel y O'Brien y publicado por Cabot Corporation en fecha 1 de abril de 1970. Por último, debe indicarse que las propiedades analíticas y físicas de los negros de la presente invención, tal como se describen en las tablas que siguen, han sido descritas en los ejemplos de esta solicitud de patente.

5

1.12.73.



TABLA II
Propiedades Analíticas de los Negros de Humo

Muestra de Negro de Humo	Tipo representativo de Negro de Humo	Area superficial yodo, m ² /g	Poder calorífico, %	Absorción de DBP, cc/100 g
Ejemplo 1	ISAF	101	268	115
Ejemplo 2	SAF	116	275	112
Ejemplo 3	Vulcan 5H [⊕]	81	252	123
Ejemplo 4	HAF-HS	72	235	131
Ejemplo 7	HAF-HS	72	242	142
Ejemplo 8	ISAF-HS	99	267	144
Ejemplo 9	SAF-HS	120	295	137
Vulcan 3 [⊕]	HAF	65	203	102
Vulcan 3H [⊕]	HAF-HS	70	205	122
Vulcan 5H [⊕]	--	80	225	130
Vulcan 6 [⊕]	ISAF	98	232	115
Vulcan 6H [⊕]	ISAF-HS	104	243	126
Vulcan 9 [⊕]	SAF	114	250	114
Vulcan 9H [⊕]	SAF-HS	118	231	135
IRB Núm. 3	HAF	67	208	100

[⊕]Negros de humo fabricados y vendidos por Cabot Corporation.

400514



5 Con relación a la Tabla II anterior, debe
tenerse presente que se ha realizado un intento para com
parar los nuevos negros reforzadores de caucho de la pre
sente invención con negros comercialmente asequibles que
10 sean lo más semejantes que sea posible en todos los as
pectos. Para seleccionar los negros testigo, por tanto,
se ha proporcionado un grupo representativo de negros
asequibles fabricados y vendidos por Cabot Corporation
bajo la denominación comercial Vulcan, los cuales son se
15 mejantes en lo que se refiere a áreas superficiales de
yodo y, si se requiere, en niveles de estructura tal co
mo se determinan por los valores de absorción de DBP.
Esta lista de negros es suficientemente representativa
para permitir una evaluación efectiva de los mismos en
el reforzamiento de formulaciones de caucho natural y
sintético, como se demuestra en las Tablas III y IV.

1.12.73.



TABLA III
Propiedades Físicas de los Cauchos Naturales Vulcanizados que contienen negros de la Tabla II

Muestra de Negro de Humo	Tipo representativo de Negro de Humo	Resistencia a la tracción, kg/cm ²	Módulo del 300% del 300% kg/cm ²	Alargamientos a la Rotura, %	Dureza Shore A
Ejemplo 1	ISAF	320,6	187,0	495	73
Ejemplo 2	SAF	298,1	148,3	540	66
Ejemplo 3	Vulcan 5H [⊕]	300,9	199,7	440	73
Ejemplo 4	HAF-HS	283,3	198,2	420	68
Ejemplo 7	HAF-HS	292,2	197,5	-	-
Ejemplo 8	ISAF-HS	309,8	195,4	-	-
Ejemplo 9	SAF-HS	309,1	177,5	-	-
Vulcan 3 [⊕]	HAF	281,2	168,7	470	65
Vulcan 3H [⊕]	HAF-HS	270,7	182,8	460	67
Vulcan 5H [⊕]	--	270,7	179,3	480	67
Vulcan 6 [⊕]	ISAF	286,5	161,7	530	66
Vulcan 6H [⊕]	ISAF-HS	288,2	175,8	490	67
Vulcan 9 [⊕]	SAF	309,3	158,2	530	66
Vulcan 9H [⊕]	SAF-HS	291,7	179,3	510	68
IRB Núm. 3	HAF	290,8	161,7	495	67

[⊕] Negros de humo fabricados y vendidos por Cabot Corporation.

400514



Un estudio de los datos presentados arriba
revela que los negros de la presente invención son real-
mente efectivos en el reforzamiento de los cauchos natu-
rales vulcanizados. Si bien las propiedades de alarga-
5 miento y dureza de los vulcanizados son similares, es
evidente que las propiedades de resistencia a la trac-
ción y módulo de los vulcanizados que contienen los ne-
gros de la presente invención son superiores a las de
los vulcanizados preparados con los negros similares
10 convencionalmente asequibles.

1.12.73.

1.12.73.

TABLA IV
 Propiedades Físicas de los Cauchos Sintéticos (SBR) Industriales Vulcanizados
 que contienen negros de la Tabla II

Muestra de Negro de Humo	Tipo representativo de Negro de Humo	Resistencia a la tracción, kg/cm ²	Módulo del 300% kg/cm ²	Alargamiento de Rotura, %	Dureza Shore A
Ejemplo 1	ISAF	350,1	165,9	540	74
Ejemplo 2	SAF	356,4	169,4	530	72
Ejemplo 3	Vulcan 5H [⊕]	331,1	192,6	480	71
Ejemplo 4	HAF-HS	329,0	210,2	450	-
Ejemplo 7	HAF-HS	341,0	228,9	-	-
Ejemplo 8	ISAF-HS	331,9	224,7	-	-
Ejemplo 9	SAF-HS	353,3	212,0	-	-
Vulcan 3 [⊕]	HAF	284,7	172,2	500	67
Vulcan 3H [⊕]	HAF-HS	277,7	196,8	470	69
Vulcan 5H [⊕]	-	284,7	193,3	470	69
Vulcan 6 [⊕]	ISAF	298,8	179,3	520	68
Vulcan 6H [⊕]	ISAF-HS	291,7	193,3	490	69
Vulcan 9 [⊕]	SAF	330,4	182,8	510	69
Vulcan 9H [⊕]	SAF-HS	316,4	196,8	490	71
IRB Núm. 3	HAF	298,8	172,7	483	70

[⊕] Negros de humo fabricados y vendidos por Cabot Corporation.

400514



400514



Un examen de los resultados arriba indicados revela que, como en el caso de los cauchos naturales vulcanizados, las propiedades físicas de alargamiento y dureza son aproximadamente equivalentes, tanto si se utilizan en el reforzamiento de formulaciones de caucho sintético (SBR) industrial los negros de la presente invención como si se utilizan los negros convencionales de calidad para caucho. No obstante, en el reforzamiento de formulaciones de caucho sintético industrial llega a observarse fácilmente que se logran mejoras notables en la resistencia a la tracción, que van desde aproximadamente 21,1 a aproximadamente 56,2 kg/cm² por la incorporación como reforzadores de los negros de la presente invención en lugar de los negros convencionales de calidad para caucho.

Por esta razón, es claramente evidente según los resultados anteriores que el nuevo grupo de negros de humo descritos en esta memoria imparten a las composiciones de caucho natural y sintético propiedades extremadamente deseables y constituyen, por tanto, un grupo valioso de negros de humo reforzantes efectivos para sistemas de caucho. Por ejemplo, se ha mostrado en las Tablas III y IV que los negros de humo de la nueva clase presente son efectivos para impartir a las composiciones de caucho propiedades tales como

25
1.12.73.

400514



resistencia a la tracción y módulo, que son superiores en comparación con los negros de humo convencionales. Adicionalmente, se ha demostrado con claridad, como se muestra en la Tabla I, que los negros de la presente invención se utilizan satisfactoriamente en la preparación de materiales para bandas de rodadura que exhiben evaluaciones de banda de rodadura inesperadamente mejores que en los casos en que se emplean negros convencionales de calidad para caucho. Además, se ha encontrado que, en tanto que se alcanzan estas propiedades, otras características deseables de transformación de las composiciones de caucho de la presente invención no se ven afectadas desfavorablemente por la incorporación de los nuevos negros de humo en las composiciones de caucho de esta invención.

Se han encontrado útiles numerosos sistemas de curado químicos para favorecer la interacción del reforzamiento de negro de humo y el caucho natural o sintético en la práctica de la presente invención. Como ejemplos de los agentes de curado químicos se pueden citar: disulfuro de mercaptobenzotiazilo (MBTS), N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida y disulfuro de tetrametiltiliuram (TMTD). Adicionalmente, para muchos fines, puede ser deseable mezclar las composiciones de caucho de la presente invención con otros aditivos con

25
1.12.73.

400514



vencionales de caucho. Ilustrativos de tales aditivos son otros materiales tales como dióxido de titanio, dióxido de silicio, óxido de zinc, carbonato de calcio, arcillas, silicato de calcio, sulfuro de zinc, alúmina hidratada y magnesia calcinada; resinas termoplásticas tales como poli(cloruro de vinilo) y resinas epoxídicas como sustancias de mezcla; agentes de vulcanización; aceleradores de la vulcanización; activadores de los aceleradores, agentes vulcanizantes al azufre; antioxidantes; desaceleradores; estabilizadores térmicos; plastificantes; ablandadores o aceites extendedores tales como aceite mineral, resinas, grasas, ceras, destilados de petróleo, aceites vegetales, p. ej., aceite de linaza y aceite de soja, pelargonato de butil-cello solve, adipato de di-n-hexilo, fosfato de trioctilo, hidrocarburos clorados, éter, cetonas, terpenos, goma trementina, colofonia, alquitrán de pino, productos de alquitrán de hulla que incluyen alcohol-naftalenos y aromáticos polinucleares así como polímeros líquidos de dienos conjugados; etcétera. Será evidente que composiciones que contienen tales otros aditivos están dentro del alcance de la presente invención.

Si bien se ha descrito esta invención con respecto a ciertas realizaciones, no está limitada por ellas, y debe entenderse que se pueden hacer variaciones

25
1.12.73.

400514



nes y modificaciones de la misma que son evidentes para los expertos en la técnica sin apartarse del espíritu o alcance de la invención.

5 Esta solicitud que corresponde a las presentadas en los Estados Unidos de América, el 10 de Marzo de 1.971, bajo el Nº 123.081 y el 6 de Mayo de 1.971, bajo el Nº 140.980, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

10 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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15 1ª.- Un procedimiento para preparar una composición de caucho que tiene propiedades mejoradas, que comprende mezclar un caucho seleccionado del grupo constituido por cauchos naturales y sintéticos con un
18 producto de negro de humo seleccionado del grupo cons-
1.12.73.

400514



tituido por negros de humo del tipo de horno caracteri-
zado por tener un poder colorante de al menos 200, un
valor de pH de al menos 4, y un valor para la rela-
ción $\frac{\text{poder colorante} + 0,6 (D_a)}{D_a}$, donde D_a es el diá-
metro aparente, de al menos aproximadamente 317, estan-
do presente dicho producto de negro de humo en cantida-
des comprendidas entre aproximadamente 10 y aproxima-
damente 250 partes en peso por cada 100 partes en peso de
caucho, y vulcanizar la mezcla.

10

2ª.- Un procedimiento como el definido
en la reivindicación 1ª, en el que el producto de ne-
gro de humo del tipo de horno está presente en canti-
dades comprendidas entre aproximadamente 20 y aproxima-
damente 100 partes en peso por cada 100 partes en peso
de caucho.

15

3ª.- Un procedimiento como el definido en
la reivindicación 1ª, en el que el producto de negro de
humo está presente en cantidades comprendidas entre
aproximadamente 40 y aproximadamente 80 partes en peso
por cada 100 partes en peso de caucho.

20

4ª.- Un procedimiento para preparar una
composición de caucho que tiene propiedades mejora-
das.

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

25

1.12.73.

400514



Esta Memoria consta de cincuenta y siete
hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 DIC. 1873

P. A. Alberto de Eizaburu
Por Fec. *Alba*

G.D.S.
1.12.73.