

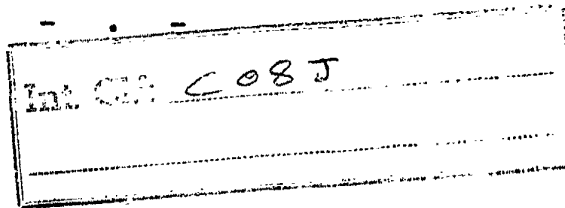
404024



SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I.P.C.  
CLASE \_\_\_\_\_  
SUBCLASE \_\_\_\_\_

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA ELABORAR MEZCLAS PULVERULENTAS DE CAUCHO CON UNA FLUIDEZ SIMILAR A LA DE LA ARENA", a favor de la firma alemana CHEMISCHE WERKE HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT, domiciliada en 4370 MARL, "Kreis Rechlinghausen" - República Federal Alemana.



MEMORIA DESCRIPTIVA

- El objeto del presente invento es un procedimiento para elaborar mezclas pulverulentas de caucho con una fluidez similar a la de la arena, es decir, que esa mezcla tiene sus partículas sólidas pero lo suficientemente sueltas para permitir verterla a modo de arena, estando las mismas eventualmente provistas de cargas, en especial de negros de humo, mediante la emulsión en agua de soluciones de caucho que contienen eventualmente plastificantes a base de aceites minerales, y mezcla de las emulsiones obtenidas con cargas, especialmente negros de humo, suspendidas o dispersas en agua.
- 5.
- 10.



La transformación del caucho en artículos de goma requiere por lo general un desarrollo del procedimiento en varias etapas. Frente a la producción de piezas moldeadas de materiales sintéticos termoplásticos, son imprescindibles a este particular, antes del moldeo definitiva y además de la reacción de reticulación necesaria para la fijación, costosos procesos de mezcla para la incorporación homogénea de las diversas cargas. Estas operaciones requieren, como consecuencia de la viscosidad relativamente alta de las materias primas, máquinas pesadas tales como amasadoras de rodillos o mezcladores internos, que forzosamente exigen un alto consumo de energía. De ello resultan factores considerables de costes, que menoscaban fuertemente la economía de la elaboración de materiales elastómeros.

La necesaria incorporación homogénea de los componentes de la mezcla, es decir, su suficiente distribución estadística en las mezclas de caucho, requiere además de los elevados costes de inversión un gasto considerable de tiempo y energía. En la homogeneización en estado sólido, las partículas de caucho de la mezcla y de las cargas en la misma son desplazadas entre sí en contra de una fuerte resistencia. Zonas de partículas ya suficientemente entremezcladas tienen que seguir siendo hechas circular a este particular, hasta que se ha conseguido una dispersión satisfactoria de toda la mezcla. El calor de fricción producido hace preciso un método de trabajo discontinuo. Para orillar el peligro de un comienzo de vulcanización, se efectúa la adición de los agentes de vulcanización, o de parte de ellos, en una segunda operación. Ahora bien, incluso el almacenamiento intermedio requiere medidas en parte costosas, teniendo lugar en las grandes instalaciones modernas mediante la elaboración de pelotillas y conservarse en recipientes rotatorios. En el transcur-



so de la transformación ulterior siguen, según la clase del artículo terminado, otra preparación de las piezas brutas en calandras o máquinas de extrusión. La siguiente vulcanización en prensas o autoclaves finaliza el proceso tradicional de producción.

5.

Los múltiples esfuerzos para reducir los citados factores formadores de costes mediante métodos de fabricación más racionales y automatizados en lo posible, se han visto limitados hasta ahora debido a la peculiaridad de la materia prima, el

10.

caucho. Para simplificar las operaciones citadas se han introducido los conocidos coprecipitados a base de látices acuosos de caucho (polimerizados en emulsión) y de negro de humo (masterbatches), con los que se pueden incorporar también otros componentes de la mezcla. Debido a la fuerte pegajosidad propia, la

15.

forma comercial de tales mezclas de caucho bruto consiste - de manera análoga a los polimerizados exentos de cargas, - en balas de consistencia sólida y dura. Por consiguiente, y a pesar del ahorro de gastos para la preparación de la mezcla básica, no se puede prescindir de los dispositivos mecánicos tradicionales

20.

para el acabado.

Otra simplificación sustancial de la preparación de la mezcla se consiguió con el desarrollo de una técnica especial de precipitación para la obtención de coprecipitados a base de látices de caucho sintético (SBR; polimerizados en emulsión) y de ácido silícico muy activo. Consiste esta técnica en que los látices, con contenido de emulgentes anionactivos, se mezclan con una solución alcalina de silicato y se precipitan con ácido en presencia de soluciones electrolíticas (DT-PS 1.148.067; 1.204, 404, 1.297,858; 1.204.405; 1.215.918; 1.245.093).

25.

30.

Las mezclas de caucho se obtienen a este particular en forma de

404824



5. polvos muy finos. En el transcurso del desarrollo de la técnica de aplicación se consiguió incorporar a estas mezclas de caucho en su nueva forma de estado y mediante simples sistemas agitadores, otras cargas sin necesidad de procesos sustanciales de plastificado y de mezcla, aprovechándose para transformarlas directamente en artículos de goma (DT-PS 1.148.067; DT-PS 1.196.367). Ahora bien, esta clase de coprecipitados no han hallado hasta ahora una amplia aplicación, puesto que hasta hoy en día no se ha conseguido obtener del mismo modo mezclas de caucho con contenido de negro de humo.

10. Es verdad que han sido dados a conocer procedimientos para obtener mezclas de caucho con contenidos de negro de humo también a partir de soluciones de caucho. Así, por ejemplo, se obtienen por el denominado "procedimiento hidro-solution-master-batch" (patente U.S.A. nº 2.769.795, patente belga nº 619.992, patente belga nº 620.801, patente francesa nº 1.440.470, patente francesa nº 1.443.769, patente francesa nº 1.371.688) mezclas de caucho en forma de polvos o granulados, pero que no tienen la fluidez de la arena.

20. A la vista de las dificultades de preparación y elaboración de las mezclas de caucho hasta ahora conocidas, sigue existiendo por lo tanto lo mismo que antes una verdadera necesidad de hallar procedimientos económicos para la obtención de mezclas pulverulentas de caucho con una fluidez similar a la de la arena, provistas de cargas, en especial de negros de humo. Se ha descubierto ahora que de manera sencilla y económica se pueden obtener mezclas pulverulentas de caucho con una fluidez similar a la de la arena, eventualmente provistas de cargas, en especial de negros de humo, emulsionando para ello en agua soluciones de caucho que contengan eventualmente plastificantes a base de aceites minerales y

25.

30.



- mezolando emulsiones obtenidas con cargas suspendidas o dispersas en agua, en especial negros de humo, si las soluciones de caucho/ las mezclas de caucho que eventualmente contienen plastificantes a base de aceites minerales se emulsionan en agua en
5. presencia de sales amónicas cuaternarias, y en estas soluciones se introducen suspensiones o dispersiones de cargas sólidas, en especial negros de humo, después de lo cual se vierten continuamente las emulsiones acuosas de las soluciones de caucho, con su contenido de cargas, en una solución acuosa caliente de silicato
10. alcalina, oscilando el valor pH durante todo el proceso de precipitación por encima de 2, con preferencia entre 7 y 12, a continuación de lo cual se extrae el disolvente del caucho continuamente por medio de destilación, y la mezcla de caucho así obtenida en forma fina, con contenido de cargas y eventualmente de plastificantes a base de aceites minerales, se separa del agua y se
15. seca.

- El procedimiento conforme al invanto representa por lo tanto una combinación de medidas críticas para el procedimiento, con lo que es posible obtener exclusivamente mezclas pulverulentas de
20. caucho con una fluidez similar a la de la arena, con contenido de cargas.

- Para el presente procedimiento son aprovechables todos los tipos conocidos de caucho solubles en disolventes orgánicos, inclusive el caucho natural. Ventajosamente se emplean polimerizados que con respecto a sus pesos moleculares cubren una gama muy
25. amplia. Productos con una viscosidad en solución [1/2] de entre 0.1 dl/g y 10 dl/g, pueden ser utilizados sin dificultades. Las soluciones de caucho se obtienen, de la manera en sí conocida, mediante polimerización en solución, en presencia de, por ejemplo,
30. catalizadores Ziegler, catalizadores Li, catalizadores Al-

404824



fin, empleando disolventes tales como pentano, hexano o heptano. Son preferidos los polimerizados que se obtienen en un disolvente alifático y que pueden ser empleados inmediatamente en la forma que presentan tras la polimerización, una vez reacondicionados

5. correspondientemente.

Asimismo se pueden obtener las soluciones de caucho mediante la nueva disolución de polímeros acabados, con lo que también los polimerizados en emulsión son aceptables por ser accesibles al procedimiento conforme al invento.

10. El procedimiento conforme al invento demuestra ser especialmente ventajoso en atención al empleo de nuevos cauchos especiales ajustados a exigencias especiales tales como, por ejemplo, polibutadieno con un contenido 1.2 especial, polialquénomos y termolásticos. Mientras que, por ejemplo, la conocida técnica convencional de mezclado falla al emplearse materias primas de peso molecular muy alto, o también de peso molecular extremadamente bajo, se consigue por el procedimiento conforme al invento, independientemente del peso molecular, una distribución óptima de las cargas y materiales auxiliares, que supera considerablemente
15. la homogeneidad alcanzable mediante procesos de mezcla mecánica.
20. Como cargas se consideran preferentemente los negros de humo usuales en la industria del caucho. La paleta de posibilidades alcanza a negros de humo de cualquier grado de actividad tales como, por ejemplo, negros de humo SAF, ISAF, HAF, FEF, hasta negros

25. de humo MT. Ahora bien, se pueden incorporar también sustancias minerales tales como, por ejemplo, ácido silícico muy activo, caolina o polvo de pizarra. Todas las cargas se mezclan con la emulsión acuosa de caucho en forma de suspensiones acuosas exentas de emulgente, por ejemplo, mediante simple agitado. En los
30. emulgentes a emplear para la obtención de las dispersiones

404824



- acuosas con contenido de emulgente, se trata de las mismas sales amónicas cuaternarias que se emplean en la preparación de las emulsiones de soluciones de caucho y agua. La cantidad de negro de humo a emplear asciende a entre 1 y 200%, con preferencia entre 40 y 110%, con relación al caucho. La cantidad de cargas claras asciende a entre 1 y 40%, preferentemente entre 25 y 150%, con relación al caucho.
- 5.
- Como plastificante a base de aceites minerales sirven preferentemente los productos de refinería empleados usualmente para ello y que, según el fin de aplicación, consisten preferentemente en hidrocarburos aromáticos/nafténicos o, respectivamente, parafínicos.
- 10.
- De acuerdo con el presente procedimiento, no solamente se pueden incorporar a la fase de caucho cargas tales como negro de humo o ácido silícico en una dispersión óptima y en casi cualquier cantidad, sino también todos los agentes auxiliares precisos para la vulcanización.
- 15.
- Para la preparación de la mezcla de negro de humo-aceite-caucho, es necesario que el aceite sea incorporado mediante agitación a la solución de caucho, antes de efectuarse la emulsión. También estas mezclas de caucho pueden ser precipitadas por el procedimiento conforme al invento en forma de polvo, y molerse de nuevo en forma de polvo después de secas.
- 20.
- Una variante del procedimiento consiste en incorporar el aceite y las cargas conjuntamente a la solución de caucho, mediante agitado, antes de realizarse la emulsión. Se procede entonces, por ejemplo, a suspender o dispersar el negro de humo con un molino coloidal en hexano o el plastificante a base de aceite mineral, y a incorporar esta suspensión o dispersión mediante agitado en la solución de caucho. Seguidamente se emul-
- 25.
- 30.



siona en agua toda la solución que contiene las cargas, conforme al invento. Las demás operaciones son idénticas a las ya descritas.

- Emulgentes apropiados son en general todas las sales amónicas cuaternarias, con preferencia compuestos de la fórmula general  $(NR_4)^+ X^-$ , en la que R representa grupos alcohilo o aralcohilo con 1 a 20 átomos de carbono, y X halogeno o alquilsulfato. Compuestos apropiados son, por ejemplo, el cloruro laurildimetilbencil-amónico, el bromuro cetil-trimetil-amónico, el etil-sulfato laurildimetil-amónico, el bromuro alcohol( $C_{12}$  a  $C_{16}$ )-trimetil-amónico, el cloruro cocos-dimetil-bencil-amónico, el cloruro cetil-dimetil-bencil-amónico, el etilsulfato cetil-dimetil-etil-amónico, el cloruro distearil-dimetil-amónico, así como sales N-sustituídas de la piridina tales como, por ejemplo, cloruro lauril-piridínico, bromuro cetil-piridínico, bromuro tetradecil-piridínico, bisulfato lauril-piridínico. Estas sales amónicas cuaternarias se emplean en cantidades de 0.05 a 2%, con preferencia de 0.1 a 1%, con relación a la solución de caucho.
- 5.
- 10.
- 15.

- Como agentes precipitantes se emplean soluciones acuosas de silicato alcalinas. Por soluciones de silicato alcalinas se entienden soluciones de sodio-silicato con relaciones molares de  $Na_2O : SiO_2 = 2:1$  hasta  $1:4$ . Las cantidades de  $SiO_2$  contenidas en la solución de silicato alcalinas precisas para la precipitación, ascienden a 2 a 20 moles, con preferencia a 4 a 12 moles por cada mol de la sal amónica cuaternaria.
- 20.
- 25.

Las soluciones de caucho se incorporan al agente precipitante a una temperatura superior al punto de ebullición azeotrópico de disolvente y agua, preferentemente de 80 a 95° C.

- El procedimiento conforme al invento consiste por consiguiente en las medidas siguientes durante su transcurso. Las solucio-
- 30.



- nes de caucho, que eventualmente contienen plastificantes a base de aceites minerales, preferentemente en un hidrocarburo alifático se emulsionan con agua con ayuda de dispositivos dispersores, por ejemplo, dispositivos agitadores, molinos, aparatos de ultrasonido o toberas mezcladoras, en presencia de las sales amónicas cuaternarias de acuerdo con el invento. El proceso de emulsificación tiene lugar al menos a temperatura ambiente, siendo eventualmente preciso no obstante trabajar a temperaturas de entre 0 y 70° C., y especialmente entre 20 y 50° C.
- 5.
10. Después del proceso de emulsificación se incorpora a la emulsión la suspensión o dispersión de las cargas, con preferencia negro de humo, así como eventualmente todas las demás sustancias auxiliares sólidas precisas para la vulcanización, tales como, por ejemplo, agentes protectores contra el envejecimiento, óxido de cinc, ácido esteárico, azufre y aceleradores de la vulcanización. La emulsión acuosa de las soluciones de caucho obtenida de este modo, que contiene todas las sustancias auxiliares, se vierte continuamente en un baño de precipitación, que consiste en una solución de silicato alcalina. El proceso de precipitación y la
- 15.
20. extracción del disolvente mediante destilación, tiene lugar en una operación sin la molesta formación de espuma, convenientemente agitando a temperaturas por encima del punto de ebullición azeotrópico del disolvente del caucho y el agua. Con ello se obtiene la mezcla de caucho, con su contenido de cargas y eventualmente
25. de plastificantes a base de aceites minerales, en forma extraordinariamente fina, no pegajosa, oscilando los tamaños de partículas entre 1 y 500  $\mu$ , con preferencia entre 10 y 200  $\mu$ . Esta fina mezcla de caucho obtenida después de la precipitación y de la eliminación del disolvente del caucho, se libera de la cantidad
30. principal de agua, por ejemplo, mediante filtración o decantación



- por procedimientos en sí conocidos, por ejemplo, en tamices, filtros de celdas rotatorias, filtros de vacío o centrífugos y se seca por los procedimientos conocidos, tales como, por ejemplo, en secaderos de cinta sin fin, secaderos de tambor, instalaciones de lecho fluidificado o de secado por pulverización, preferentemente en movimiento continuo. La mezcla de caucho así obtenida tiene la misma fluidez que la arena, no tiene ninguna tendencia a conglomerarse y puede, si todavía fuera necesario, ser molida en forma de polvo de cualquier tamaño de grano, por ejemplo, en molinos adecuados.
- 5.
- 10.

- Otra forma de realización del presente invento se refiere al empleo de las mezclas de caucho fluidas, obtenidas conforme al invento, eventualmente empleando a la vez otras sustancias auxiliares y aplicando otro trabajo de plastificación, para la fabricación de piezas moldeadas de caucho. Las características de los vulcanizados de los productos conforme al invento permiten apreciar en cualquier caso un cuadro de valores extraordinariamente mejorados frente a las muestras comparativas mezcladas en las condiciones mecánicas usuales. En caso de tener que agregar posteriormente en la transformación del caucho determinados agentes auxiliares a las mezclas de caucho, es posible mezclarlas con ellas mediante sencillos sistemas agitadores (mezcladoras Lödige, Papenmeier, Henschel). Para el moldeo definitivo hay que considerar una alimentación directa de la mezcla pulverulenta en máquinas extrusoras, calandras, así como en moldes de transferencia o en máquinas automáticas de moldeo por inyección. Al cargarse la mezcla de caucho conforme al invento en un tren laminador, se produce ya en la primera pasada una película lisa. La transformación del estado pulverulento al estado plástico presupone por consiguiente tan solo un gasto mínimo. El empleo directo
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



en la fase final de la elaboración usual del caucho, excluyendo dispositivos mecánicos pesados, resulta por lo tanto posible de manera sorprendentemente sencilla. De este modo se consigue, con un menor número de fases de producción, fabricar directamente artículos de goma irreprochables y apropiados para la aplicación técnica, por procedimientos de fabricación racionales y automatizados, y con menores costas de inversión.

5.

El invento será explicado con más detalle a base de los ejemplos siguientes:

10. Ejemplo 1º.-

20 kg de una solución de un polibutadieno al 10% con una proporción de grupos vinilo de 35% y una viscosidad en solución  $\eta_{sp}/c = 2,5$  dl/g. obtenida por polimerización en solución de butadieno con ayuda de Li-butilo como catalizador, se emulsionan en 19,9 l.

15.

de agua con ayuda de un aparato emulsionador (nombre comercial "Ultra-Turrax-Durchlaufgeraet"), en presencia de 60 g de cloruro cetil-trimetil-amónico (nombre comercial "Dehy-quart A") y 100 g de ácido sulfúrico al 10%. A la emulsión obtenida se le incorporan, agitando, 20 kg de una suspensión acuosa al 5% de negro de humo

20.

FEF (nombre comercial "Corax A"). La emulsión, estable y con contenido de negro de humo, se vierte inmediatamente, agitando, en una caldera de 150 l., llena con una mezcla de 90 l. de agua y 900 g de una solución acuosa al 26% de silicato sódico, caliente a 80 a 90° C. La mezcla de caucho precipita inmediatamente en forma de polvo (tamaño de grano entre 5 y 200  $\mu$ ), mientras que al mismo tiempo destila el disolvente hexano sin formar espuma. Después de la eliminación completa del hexano se filtra el polvo a la trompa y se seca en el vacío, a 75° C. La mezcla básica de negro de humo puede molerse en un molino para obtener un polvo del

25.

tamaño de grano que se quiera. El polvo tiene la fluidez de la a-

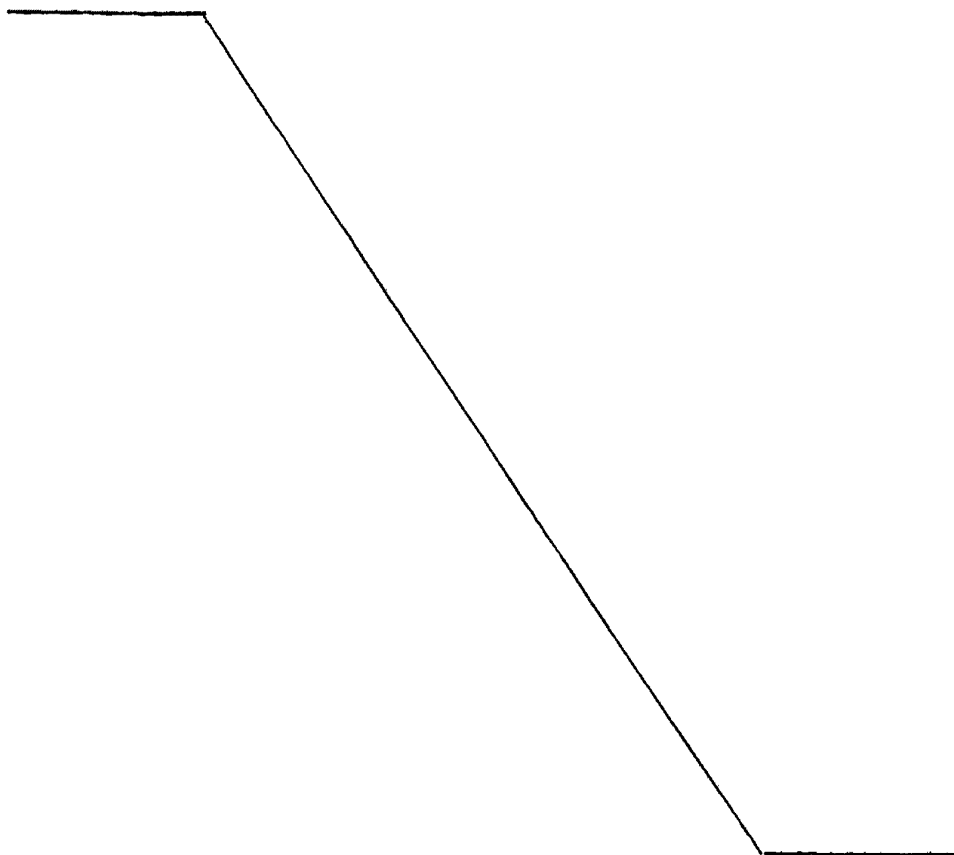
30.



rena, y no se pega.

- El polvo se introduce seguidamente en un laminador (200 x 450 mm.) precalentado a 50° C. Ya en la primera pasada resulta una película lisa. En el transcurso de 3' se incorporan en ella
5. 2.0 partes de azufre, 1,5 partes de Vukacit CZ (N-ciclohexil-benzotiazolsulfenamida), 3 partes de ZnO y 2 partes de ácido esteárico, con relación a la parte de caucho.

- Las características de los vulcanizados obtenidos después de la vulcanización siguiente a 143° C., han sido recopilados en la
10. Tabla 1ª, enfrentándose como comparación a las características de los vulcanizados de la misma composición obtenidos a partir de un caucho sólido. La mejor distribución de las cargas en la mezcla de caucho conforme al invento, se pone claramente de manifiesto en las mejores propiedades de resistencia mecánica



404824



Tabla 1a

Nº de ensayo	Forma de estado de la mezcla bruta	Vulcanización a 143º C.	Resistencia mecánica kg/cm <sup>2</sup>	Dilatación en %	Módulo 300%
5. 1	Mezcla de caucho según el invento	30'	132	396	92
		60'	135	314	100
		120'	140	358	110
10. 2	Mezcla amasada o laminada a base de caucho sólido	30'	76	310	74
		60'	77	298	-
		120'	74	272	-

(Continuación)

	Dilatación permanente	Dureza 2 Sh.	Elasticidad DIN		Compresión set
			20º C.	75º C.	
15. 1	7	65	56	56	14
	7	65	58	58	
	6	65	58	58	
20. 2	roto	64	56	56	14
	roto	65	56	58	
	roto	65	56	57	

Ejemplo 2º.

25. 20 kg de una solución de polibutadieno al 10% obtenida conforme al invento en el Ejemplo 1º, con una proporción 1,2 de 35% en hexano, se mezclan con una solución de 20 kg de agua y 140 g de bromuro de alcohol-trimetil-amónico (alcoholo = C<sub>12</sub> - C<sub>16</sub>; nombre comercial "Vantoc N") por medio de un dispositivo dispersor (nombre comercial de Ultra-Turrax-Rührer). A la emul-  
30. sión producida se le agregan, agitando, 28 kg de una suspensión



- acuosa al 5% de negro de humo HAF (n.C. "Philblack C"), La emulsión de la solución de caucho, con contenido de negro de humo se junta en una caldera de 150 l. a 80 a 90° C., con una solución de 90 l. de agua y 1.8 kg. de una solución acuosa al 26% de silicato sódico. El caucho, con su contenido de negro de humo, precipita en forma de polvo. El tamaño de grano de las partículas asciende a 2 a 2)0 . El hexano destila sin formar espuma. La mezcla de caucho se filtra a la trompa y se seca a 95°C. en un lecho fluidizado alimentando con nitrógeno caliente. Se obtiene
5. un polvo con fluidez similar a la de la arena, que no se pega.
10. El polvo obtenido se mezcla en un mezclador de polvo (tipo de construcción Papanmeier) con 1.5 partes de azufre; 0.9 partes de Vulkacit CZ (N-ciclohexil-benzotiazol-sulfenamida); 3 partes de ZnO y 2 partes de ácido esteárico, con relación a 100
15. partes de caucho. La mezcla resultante se transforma en un laminador, en el transcurso de 30 segundos, en una película de 6 mm. de grueso. La vulcanización a 143° C. proporcionó, frente a un vulcanizado de la misma composición obtenido en las condiciones usuales a partir de caucho sólido, mediante mezcladores internos o, respectivamente, laminadoras, los resultados reflejados en la Tabla 2ª. También aquí se muestran las propiedades de resistencia mecánica que dan lugar a claras ventajas del procedimiento conforme al invento.
- 20.

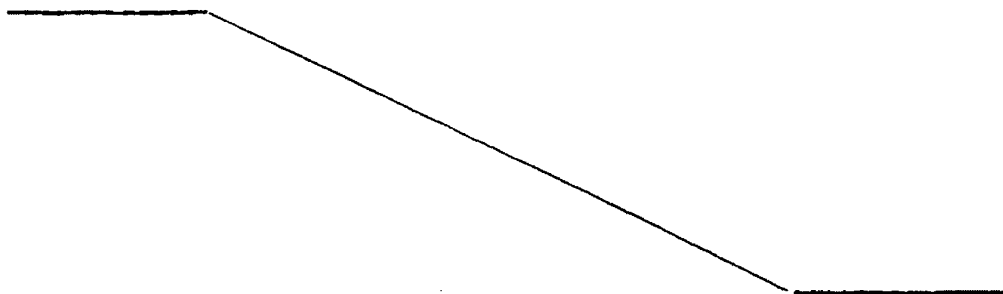




Tabla 2ª

Nº de ensayo	Forma de estado de la mezcla bruta	Vulcanización a 143º C.	Resistencia mecánica kg/cm²	Dilatación en %	Módulo 200º C.
5.	Mezcla de caucho según el invento	30'	120	266	83
		60'	125	228	95
		120'	115	224	106
10.	Mezcla amasada o laminada a base de caucho sólido	30'	85	210	78
		60'	85	206	80
		120'	91	222	80
(continuación)					
	Dilatación permanente	Dureza ° Sh	Elasticidad DIN		
			20º C.	75º C.	
15.	7 roto roto	73	47	42	
		75	48	53	
		75	48	53	
4	" "	70	51	55	
		70	52	55	
		70	52	54	

20. Ejemplo 3º

20 kg de una solución al 10% de polibutadieno en hexano, obtenida conforme al Ejemplo 1º, se emulsionan en una solución de 20 kg de agua y 70g de claruro lauril-piridínico (n.c. "Dehyquart C") con ayuda de un dispositivo dispersor (n.c. Ultra-Turrax-Rührer). A la emulsión se le incorporan 10 kg de una suspensión acuosa al 10% de ácido silícico muy activo (n.c. "Ultrasil VN 3"). La precipitación y el aislamiento de la mezcla en forma de polvo con la fluidez de la arena, tienen lugar de la manera descrita en el Ejemplo 2º.

30. De manera análoga al Ejemplo 2º y con ayuda de un sencillo



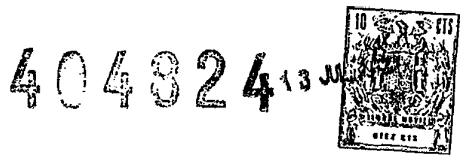
sistema agitador (mezclador de polvo), se agregan en el transcurso de 7 minutos, 2 partes de ácido esteárico, 5 partes de ZnO, 2,5 partes de glicol dietilénico, 2 partes de azufre, 1 parte de N-ciclohexil-benzotiazolsulfenamida, 0,5 partes de difenilguanidina y 15 partes de aceite plastificante claro. La mezcla así obtenida, que sigue teniendo la fluidez de la arena, se alimenta directamente a una máquina automática de moldeo por inyección, apropiada para fabricar artículos de goma. Se compara con una mezcla de igual composición, obtenida de la manera convencional a partir de caucho sólido, y en la Tabla 3ª se muestran los resultados en la que se aprecia el progreso sobre el estado actual de la técnica tanto en la resistencia mecánica como en el Módulo a 300%

Tabla 3ª.

Nº de ensayo	Forma de estado de la mezcla de partida	Resistencia mecánica Kg/cm <sup>2</sup>	Dilatación %	Módulo 300%	Dureza en Sh	Elasticidad DIN	
						22°C	75°C.
5	Mezcla de caucho según el invento	80	476	59	81	52	50
6	Mezcla normal de caucho sólido	66	466	48	74	51	48

Ejemplo 4º.

En 20 kg de una solución de polibutadieno ( $\eta_{sp}/c = 3,5$  en hexano, obtenida conforme al Ejemplo 1º, se mezclan 800 g de un aceite mineral hafténico (n.c. "Ingraplast NS"). La solución aceitosa se mezcla con una solución de 73 g de bromuro alcohol-trimetil amónico (n.c. "Vantoc N") en 20 kg de agua para formar una solución estable, utilizando para ello un dispositivo dis-

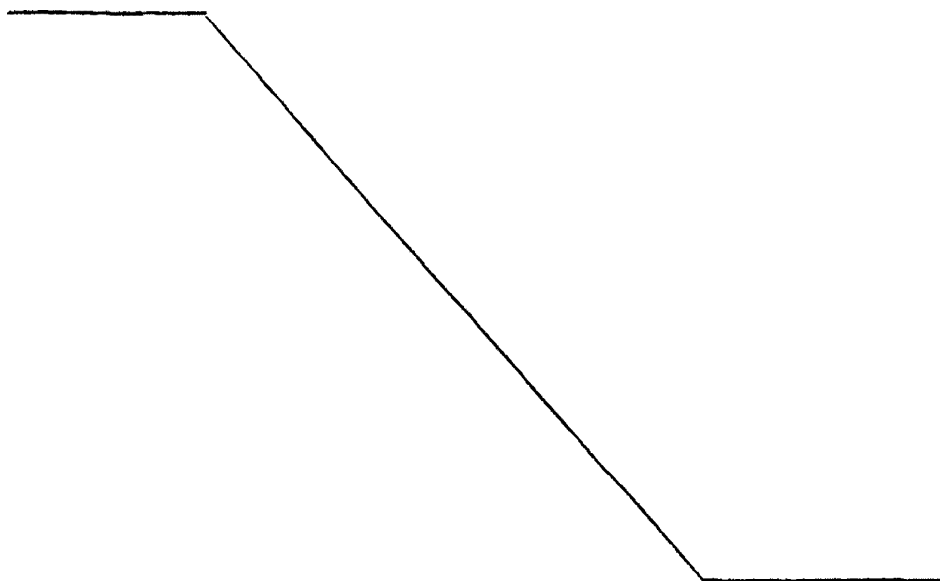


persor (n.c. Ultra-Turrax.

5. A esta emulsión se le incorporan, agitando, 28 kg de una dispersión acuosa al 5% de negro de humo HAF (n.c. "Philblack C"), obtenida mediante la adición de 1% de Vantoc N, con relación al negro de humo. La precipitación y el aislamiento de la mezcla de caucho, que contiene aceite y negro de humo, en forma de polvo de fluidez similar a la de la arena, se efectúan como en el Ejemplo 2º.

10. Se mezcla a continuación, como en los Ejemplos 2º y 3º, con 2,2 partes de azufre, 1,2 partes de N-ciclohexil-benzotiazolsulfenamida, 5 partes de ZnO y 2 partes de ácido esteárico, con relación a 1ª parte de caucho. La mezcla de caucho obtenida se extruye directamente en forma de probetas de ensayo, y se vulcaniza a 143º C. Los resultados en comparación con una mezcla de caucho sólido de iguales componentes de mezcla, obtenida de manera convencional, se recopilan en la Tabla 4ª. Las propiedades del material empleado según el invento son en general superiores a las de las muestras comparativas obtenidas por los procedimientos tradicionales de elaboración

15.



13 JUL 1972



Tabla 4ª

Nº de ensayo	Clase de mezcla	Vulcanización a 143º C.	Resistencia mecánica kg/cm <sup>2</sup>
5.	Mezcla de caucho conforme al invento	30'	148
		60'	145
		90'	135
8	Mezcla de caucho sólido	30'	115
		60'	104
		90'	122

(continuación)

10.	Dilatación %	Módulo 300%	Dureza ° Sh	Elasticidad	
				20º C.	75º C.
7	428	186	59	49	54
	372		60	50	55
	332	110	61	51	60
15.	342	96	61	50	56
	310	97	61	50	56
	340	94	61	50	56

Ejemplo 5º.

20 kg de una solución al 10% de polioctenómero en Hexano  $[\eta] = 0.6$ , obtenida mediante polimerización por metátesis de cicloocteno, se emulsionan en una solución de 60 g de bromuro cetil-trimetil-amónico (n.c. "Dehyquert A") en 20 kg de agua, mediante un dispositivo dispersor (n.c. Ultra-Turrax-Rührer). A esta emulsión se le incorporan 20 kg de una solución acuosa al 5% de negro de humo HAF (n.c. "Philblack O"). La precipitación y el aislamiento de la mezcla de caucho, que contiene el negro de humo en forma de polvo cuya fluidez es similar a la de la arena, se efectúan de la manera descrita en el Ejemplo 1º.

Después de la incorporación de 1,5 partes de azufre, 0,9 partes de N-ciclohexil-benzotiazolsulfenamida, 3 partes de ZnO y



2 partes de ácido esteárico, con relación a la parte de elastómero, incorporación que tiene lugar por medio de sencillos sistemas agitadores, se vulcaniza la mezcla pulverulenta en una prensa a 143° C. Las propiedades resultantes del vulcanizado han sido recopiladas en la Tabla 5ª.

Una muestra comparativa no pudo ser utilizada para el examen y-a que debido a la consistencia pegajosa no es posible la incorporación de cargas en máquinas de elaboración tradicionales

10. Tabla 5ª.

Nº de ensayo	Vulcanización a 143° C.	Resistencia mecánica kg/cm <sup>2</sup>	Dilatación %	Módulo 300%	Dureza	Elasticidad	
						22°C.	75°C.
9	60'	113	348	94	64	41	47

15.

Ejemplo 6ª.

20 kg de una solución al 10% de caucho EPDM en hexano se mezclan por medio de un dispositivo dispersor (n.c. Ultra-Turrax-Rührer) con una solución a base de 20 kg de agua y 70 g de bromuro alcohol-trimetil-amónico (alcoholo = C<sub>12</sub> - C<sub>16</sub>; n.c. "Vantoc N"). A la emulsión producida se le agragan 20 kg de una suspensión acuosa al 5% de un negro de humo HAF al 5% (n.c. "United HAF"). La precipitación y el aislamiento de la mezcla de caucho en forma de polvo con igual fluidez que la de la arena, se efectúan lo mismo que en el Ejemplo 2ª.

25.

Ejemplo 7ª.

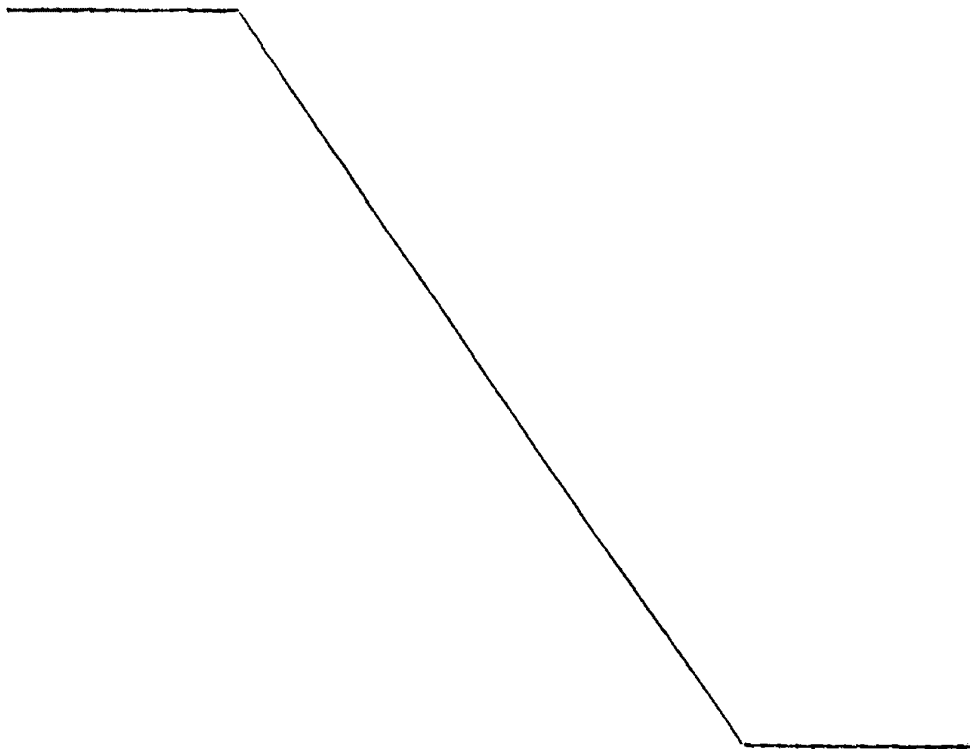
20 kg de una solución de polibutadieno, obtenida conforme al Ejemplo 1ª, se emulsionan con ayuda de un aparato emulsificador Ultra-Turrax, en 20 kg de una solución acuosa de 60 g de cloruro cetil-trimetil-amónico (n.c. "Dehyquart A"), 30 g de

30.



azufre, 18 g de Vulkacit CZ, 60 g de de ZnO y 40 g de ácido esteárico en 20 kg de agua. La precipitación y el aislamiento en forma de polvo de fluidez similar a la de la arena de la mezcla de caucho que contiene las sustancias auxiliares, se llevan a cabo como se describió en el Ejemplo 1º.

- 5. El polvo obtenido se alimenta a 50º C. a un laminador (200 x 450 mm.). Ya al cabo de la primera pasada resulta una película homogénea. Después de un minuto se retira la mezcla en capa de unos 4 mm. de grueso. A continuación se presan a partir de ella, en una prensa de vulcanización a 143º C., probetas de ensayo, cuyas propiedades se comparan con un vulcanizado de la misma composición, cuya obtención a partir de caucho sólido tuvo lugar por la vía usual, mediante mezcladores interiores y laminadoras. Los resultados han sido recopilados en la Table 7ª. Estos resultados demuestran también aquí en todos los ensayos la superioridad del caucho en polvo conforme al invento
- 10.
- 15.



404824



Tabla 7ª

Nº de ensayo	Forma de estado de la mezcla bruta	Vulcanización 143º C.	Resistencia mecánica kg/cm²	Dilatación			
5.	Polvo conforme al invento	30'	130	400			
		60'	133	391			
		90'	128	380			
11	Mezcla convencional de caucho sólido	30'	105	368			
		60'	111	358			
		90'	109	371			
(continuación)							
10.	Módulo 300%	Dureza a Sh	Elasticidad				
			22º C.	75º C.			
			92	63	56	56	
10	95	62	58	57			
			93	63	58	57	
			15.	11	95	62	56
98	63	56					58
		92					62

N O T A

Hecha la descripción del presente invento se hace constar, que esta esta solicitud se acoge a la prioridad de la solicitud de patente alemana nº P 21 35 266,9, depositada el 15 de Julio de 1971, y que se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

- 1.- Procedimiento para elaborar mezclas pulverulentas de caucho con una fluidez similar a la de la arena, eventualmente provistas de cargas, en especial de negro de humo, mediante la



emulsión en agua de soluciones de caucho que contienen eventualmente plastificantes a base de aceites minerales, y mezcla de las emulsiones obtenidas con cargas, especialmente negro de humo, suspendidas o dispersas en agua, c a r a c t e -

5. r i z a d o porque las soluciones de caucho o las mezclas de caucho que eventualmente contienen plastificantes a base de aceites minerales, se emulsionan en agua en presencia de sales amónicas cuaternarias, introduciéndose en esta emulsión suspensiones o dispersiones de cargas sólidas, en especial negros

10. de humo, vertiéndose las emulsiones acuosas de las soluciones de caucho, con su contenido de cargas, en continuidad en una solución acuosa caliente de silicato alcalino, siendo el valor pH durante todo el proceso de precipitación superior a 2, con preferencia entre 7 y 12, y destilándose al mismo tiempo en

15. continuidad el disolvente del caucho, mientras que la mezcla de caucho resultante en forma de polvo fino, con su contenido de cargas y eventualmente de plastificantes, a base de aceite mineral, se separa del agua y se seca.

2.- Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1,

20. c a r a c t e r i z a d o por-que como disolvente para el caucho se emplean hidrocarburos alifáticos saturados con 5 a 8 átomos de carbono, preferentemente pentano, hexano, heptano o isoocetano.

3.- Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1,

25. c a r a c t e r i z a d o porque como sales amónicas cuaternarias se emplean compuestos de la fórmula  $(NR_4)^+ X^-$ , en la que R representa grupos alcohilo o aralcohilo con 1 a 20 átomos de carbono, y X halógeno o sulfato de alcohilo.

4.- Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones

30. 1 y 3, c a r a c t e r i z a d o porque como sales amónicas



- cuaternarias se emplean cloruro lauril-dimetil-etil-amónico, bromuro cetil-trimetil-amónico, etilsulfato lauril-dimetil-etil-amónico, bromuro alcohol ( $C_{12}$  a  $C_{16}$ )-trimetil-amónico, cloruro-cocos-dimetil-bencil-amónico, cloruro cetil-dimetil-bencil-amónico, etilsulfato cetil-dimetil-etil-amónico, o cloruro distearil-dimetil-amónico.
5. 5.- Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como sales amónicas cuaternarias se emplean sales N-sustituidas de la piridina,
10. 6.- Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 5, caracterizado porque como sales amónicas cuaternarias se emplean cloruro lauril-piridínico, bromuro cetil-piridínico, bromuro tetradecil-piridínico, bisulfato lauril-piridínico
15. 7.- Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque las sales amónicas cuaternarias se emplean en cantidades de entre 0.05 y 2%, preferentemente de entre 0,1 a 1%, con relación a la solución de caucho.
20. 8.- Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como cargas sólidas se emplea preferentemente negro de humo y/o ácido silícico de superficie activa.
25. 9.- Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 8, caracterizado porque el negro de humo se emplea en cantidades de entre 1 y 200%, con preferencia de entre 40 y 110%, con relación al caucho.
30. 10.- Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 8, caracterizado porque el ácido silícico sólido se emplea en cantidades de entre 1 y 400%, con prefe-

*Handwritten signature*

404324.15j



rencia de entre 25 y 150%, con relación al caucho.

5. 11.- Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1, 8, 9 y 10, caracterizado porque el plastificante a base de aceite mineral se emplea en cantidades de entre 1 y 200%, con preferencia de entre 20 y 70%, con respecto al caucho.

10. 12.- Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como solución de silicato alcalino se entienden preferentemente soluciones de silicato sódico, con relaciones molares de  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 2 : 1$  a  $1 : 4$ .

15. 13.- Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 12, caracterizado porque la cantidad de  $\text{SiO}_2$  contenida en la solución de silicato alcalino empleada para la precipitación de la mezcla de caucho asciende a 2 a 20 moles, con preferencia de 4 a 12 moles por cada mol de la sal amónica cuaternaria.

20. 14.- Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1, 12 y 13, caracterizado porque la solución acuosa de silicato sódico posee una temperatura superior a la del punto de ebullición azeotrópico del disolvente y el agua.

15. 15.- Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque los tamaños de grano de las mezclas de caucho precipitadas ascienden a 1 a 500  $\mu$ , con preferencia a 10 a 200  $\mu$ .

25. 16.- Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque la mezcla del caucho, que se obtiene en forma fina después de la precipitación y de la eliminación del disolvente del caucho, se libera de la cantidad principal de agua y se seca bajo movimiento constante.

30.

AA



17.- Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque con la suspensión o dispersión acuosa de cargas se incorporan a la mezcla pulverulenta de caucho, con-forme al invento, sustancias auxiliares tales como, de preferencia, agentes protectores contra el envejecimiento, óxido de cinc, ácido esteárico, azufre y aceleradores de la vulcanización.

18.- Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones predentes, mediante el cual es factible la fabricación de piezas moldeadas de caucho.

19.- Procedimiento para elaborar mezclas pulverulentas de caucho con una fluidez similar a la de la arena.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veinticinco hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a 13 de Julio de 1972

CHEMISCHE WERKE HÜLS A.G.

p. a. JAIME ISERN

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO