



411960

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

por "PROCEDIMIENTO PARA ELABORAR MEZCLAS PULVERULENTAS DE CAUCHO CON UNA FLUIDEZ SIMILAR A LA DE LA ARENA, PROVISTAS DE CARGAS, A PARTIR DE SOLUCIONES DE CAUCHO", a favor de la firma alemana CHE MISCHE WERKE HÜLS, AKTIENGESELLSCHAFT, domiciliado en Postfach 1180 - 4370 MARL - ALEMANIA.

Int. Cl.:	C 08 J

F. E. 25-3-75

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, eventualmente provistas de cargas, en especial de negros de humos, mediante la emulsión en agua que contiene

5. emulgentes de soluciones de caucho que contienen eventualmente plastificantes a base de aceites minerales, y mezcla de la emulsión obtenida con cargas, especialmente negro de humo, suspendidas en agua, eventualmente en presencia de emulgentes.

La transformación del caucho en artículos de goma requiere

10. por lo general un desarrollo del procedimiento en varias etapas.

411960



Frente a la producción de piezas moldeadas de materiales sintéticos termoplásticos, son imprescindibles a este particular, antes del moldeo definitivo y además de la reacción de reticulación necesaria para la fijación, costosos procesos de mezcla para la

5. 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.

10.

La necesaria incorporación homogénea de los componentes de la mezcla, es decir, su suficiente distribución estadística en la 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 y de las cargas 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

15. 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

20. almacenamiento intermedio requiere medidas en parte costosas, teniendo lugar en las grandes instalaciones modernas mediante la elaboración de pellets y conservación en recipientes rotativos. En el transcurso de la transformación ulterior sigue, según la clase del artículo terminado, otra, preparación de las piezas brutas en calandras o máquinas de extrusión. La siguiente vulcaniza

25.

30.

411960



ción en prensas o autoclaves finaliza el proceso tradicional de producción.

- Los múltiples esfuerzos por 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 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 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 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.; 1.287.858; 1.204.405; 1.215.918; 1.245.093).

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

411960

23



tadores, 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

5. 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.

Es verdad que han sido dados a conocer procedimientos para obtener mezclas de caucho con contenido de negro de humo también e partir de soluciones de caucho. Así, por ejemplo, se obtienen por el denominado "procedimiento hidro-solution-masterbatch" (patente estadounidense 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 1.37.688) mezclas de caucho en forma de polvos o granulados, pero que no tienen la fluidez de la arena.

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.

En atención a esta situación ha sido propuesto recientemente un procedimiento, por el que de manera sencilla y económica se pueden obtener mezclas pulverulentas de caucho con una fluidez similar a la de la arena, provistas de cargas, en especial de negros de humo, emulsionando para ello en agua, con contenido de emulgentes, soluciones de caucho que contienen eventualmente plastificantes a base de aceites minerales, y mezclando la emulsión obtenida con cargas suspendidas en agua, en especial negros de

411960



- humos, y en presencia eventualmente de emulgentes, si las soluciones de caucho, o bien las mezclas de caucho que eventualmente contienen plastificantes a base de aceites minerales, se emulsionan en agua en presencia de sales amónicas cuaternarias especiales, y en estas emulsiones 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 alcalina, oscilando el valor pH entre 7 y 14, mientras al mismo tiempo se extrae continuamente el disolvente del caucho mediante 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 seca (P 21 35 266.9).
5. 10. 15. 20. 25. 30.
- Por el camino hacia una técnica simplificada de transformación, las mezclas de caucho obtenidas por este procedimiento conducen, gracias a su forma especial de estado, a un progreso considerable en el sentido pretendido y explicado al principio.
- Se ha descubierto ahora que de manera especialmente económica se pueden obtener mezclas pulverulentas de caucho de una fluidez como la de la arena, eventualmente provistas de cargas, en especial negros de humos, emulsionando para ello en agua, con contenido de emulgentes, soluciones de caucho que eventualmente contienen plastificantes a base de aceites minerales, y mezclando las emulsiones obtenidas con cargas suspendidas en agua, eventualmente en presencia de emulgentes, en especial negros de humo, si las mezclas de caucho, o bien las mezclas de caucho que eventualmente contienen plastificantes a base de aceites minerales, se emulsionan en agua en presencia de oxalcoholatos alcoholamínicos en calidad de emulgentes, después de lo cual se incorporan

411960

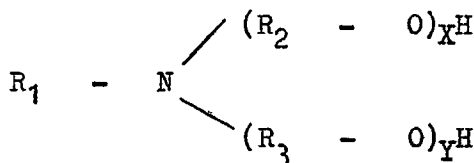
23 FEB



a estas emulsiones suspensiones de cargas sólidas, en especial negros de humos, que eventualmente contienen emulgentes, y seguidamente se vierten continuamente las emulsiones acuosas de las soluciones de caucho, con su contenido de cargas, en agua

- 5. caliente que eventualmente contiene una solución de silicato al calino, oscilando el valor pH durante todo el proceso de precipitación entre 0,1 y 7, con preferencia entre 1,0 y 3,5, al mismo tiempo que el disolvente del caucho se extrae continuamente por medio de destilación, y la mezcla de caucho así obtenida en
- 10. forma fina, con contenido de cargas y eventualmente de plastificantes a base de aceites minerales, se separa del agua y se seca. Mediante el empleo al mismo tiempo de soluciones de silicato al calino se puede reducir considerablemente la cantidad óptima de ácido, precisa para la precipitación.

- 15. Como emulgentes dentro del marco del procedimiento conforme el invento, son apropiados los oxalcoholatos alcoholamínicos de la fórmula general



- 20. en la que R<sub>1</sub> representa grupos alcoholos y alcoholenos con 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente 12 a 18 átomos de carbono, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> grupos de etileno o de propileno, y X e Y números enteros comprendidos entre 1 y 80, con preferencia 6 hasta 20.

- 25. Compuestos apropiados son, por ejemplo, oxetilatos lauril, miristil, cetil, estearil y oleil-amínicos, así como, por ejemplo oxapropilato lauril-amínico.

Para el presente procedimiento son apropiados muchos tipos de caucho conocidos, solubles en disolventes orgánicos. Ventajosamente se emplean polimerizados que, con respecto a sus pesos

- 30.

411960



- moleculares, cubran una gama muy amplia. Productos con una viscosidad en solución de entre 1,0 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, por ejemplo, de catalizadores Ziegler o catalizadores Li, empleando disolventes 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 recondicionados correspondientemente.
5. Asimismo se pueden obtener las soluciones de caucho mediante la nueva disolución de polímeros acabados, con lo que también los polimerizados en emulsión son 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, butadieno con un contenido 1,2 especial, polialquénómeros, tipos EPM o respectivamente EPDM, y copolimerizados de butadieno y estírol, obtenidos en solución. Preferentemente es apropiado como componente de caucho un polibutadieno con contenidos de grupos vinilos de entre 25 y 50%. En el mismo sentido se pueden utilizar como componente de caucho copolimerizados del butadieno con 5 a 40%, preferentemente 10 a 30% de estírol incorporado, ascendiendo el contenido de grupos vinilos a 8 hasta 30%. Mientras, 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 au
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

411960<sup>23</sup>



xiliares, que supera considerablemente la homogeneidad usual, alcanzada mediante procesos de mezcla mecánicos.

- Como cargas se consideran preferentemente los negros de humo usuales en la industria del caucho. La paleta de posibilidades alcanza desde negros de humo de cualquier grado de actividad, tales como, por ejemplo, negros de humo SAF, ISAF, HAF y FEF, hasta negros de humo MT. Ahora bien, se pueden incorporar también cargas claras tales como, por ejemplo, ácido silícico muy activo. Todas las cargas de mezclan con la emulsión acuosa de caucho en forma de suspensiones acuosas exentas de emulgentes o de dispersiones acuosas con contenido de emulgentes, por ejemplo, mediante simple agitado. En los emulgentes a emplear para la obtención de las dispersiones acuosas con contenido de emulgentes, se trata preferentemente de los mismos oxalcoholatos alcohilamínicos que hallan aplicación en la obtención de las emulsiones de soluciones de caucho y agua. La cantidad de negro de humo a emplear asciende a entre 1 y 500%, con preferencia a entre 40 y 150%, con relación al caucho. La cantidad de cargas asciende a entre 1 y 500% con preferencia a entre 25 y 150%, con relación al caucho. Combinaciones de negros de humo con cargas claras, son posibles asimismo.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Como plastificantes a base de aceites minerales sirven los productos de refinería empleados usualmente para ello y que, según el fin de aplicación, consisten preferentemente en hidrocarburos aromáticos, nafténicos o respectivamente parafínicos.
- 25.

- 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 casi en cualquier cantidad, sino también todos los agentes auxiliares precisos para la vulcanización.
- 30.

411960



Para la preparación de la mezcla negro de humo-aceite-caucho, es necesario que el aceite sea incorporado a la solución de caucho mediante agitado antes de efectuarse la emulsión. También estas mezclas de caucho pueden ser precipitadas por el

5. procedimiento conforme al invento en forma de polvo, secarse y eventualmente también molerse.

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,

10. por ejemplo, a suspender o dispersar el negro de humo, con un molino coloidal, en hexano o el plastificante a base de aceites minerales, y a incorporar está suspensión o dispersión, mediante agitado, a la solución de caucho. Seguidamente se emulsiona en agua toda la solución que contiene las cargas, conforme al

15. invento. Las demás operaciones son idénticas a las ya descritas.

Una forma especial de realización para la obtención de una mezcla de caucho-negro de humo-aceite, forma dirigida en especial a conseguir una mayor economía, consiste en agregar el plastifi

20. cante a base de aceites minerales a la mezcla pulverulenta de caucho-negro de humo conforme al invento, exenta de aceite, dentro de una mezcladora para polvos (tipo de construcción Henschel) . Sorprendentemente se conserva a este particular la consistencia seca que exige la fluidez similar a la de la arena. Gracias a esta comprobación, se aumenta la variabilidad en el campo de

25. la transformación del caucho. Los costes para el plastificante, que de otro modo recorre las mismas vías de producción para la obtención de mezclas básicas de polvos, se reducen de este modo.

El procedimiento conforme al invento consiste por consiguiente en las medidas siguientes durante su transcurso. Las soluciones de caucho, que eventualmente contienen plastificantes a

30.

411960

23



base de aceites minerales, preferentemente en un hidrocarburo alifático, se emulsionan en agua con ayuda de dispositivos dispersores, por ejemplo, dispositivos agitadores, molinos, aparatos de ultrasonido o toberas mezcladoras, en presencia de los

5. oxalcoholatos alcohilamínicos conforme al invento. El proceso de emulsión tiene lugar casi siempre a temperatura ambiente, siendo eventualmente preciso no obstante trabajar a temperaturas de hasta 200°C y por encima de la presión atmosférica. Esto es recomendable especialmente cuando se emplean soluciones muy viscosas.

10.

Después del proceso de emulsionado 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,

15. 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 agua caliente, que eventualmente contiene una solución de silicato alcalina y cuyo valor pH oscila entre 0,1 y 7, con preferencia entre 1,0 y 3,5.

20.

El proceso de precipitación y la extracción del disolvente mediante destilación tienen lugar en una operación sin la molesta formación de espuma, convenientemente agitando a presiones

25. inferiores o superiores a la presión atmosférica, eligiéndose la temperatura convenientemente de tal modo que esté por encima del punto de ebullición azeotrópico del disolvente del caucho y del agua. Con ello se obtiene la mezcla de caucho, con su contenido de cargas y eventualmente de plastificantes a base de aceites

30. minerales, en forma extraordinariamente fina, no pegajosa. Esta

411960



- mezcla fina de caucho obtenida después de la precipitación y de la eliminación del disolvente del caucho, se libera de la cantidad principal de agua, por ejemplo, mediante filtración o decantación por procedimientos en sí conocidos, por ejemplo, en tamices, filtros de celdas rotativas, filtros de vacío o centrífugas, y se seca por los procedimientos conocidos, tales como, por ejemplo, en secaderos de cinta sinfín, secaderos de tambor, instalaciones de lecho fluidizado o de secado por pulverización, preferentemente en movimiento continuo. La mezcla de caucho así obtenida tiene la misma fluidez que la arena y puede, si todavía fuera necesario, ser molida en forma de polvo de cualquier tamaño de grano, por ejemplo, en molinos adecuados.
5. ces, filtros de celdas rotativas, filtros de vacío o centrífugas, y se seca por los procedimientos conocidos, tales como, por ejemplo, en secaderos de cinta sinfín, secaderos de tambor, instalaciones de lecho fluidizado o de secado por pulverización, preferentemente en movimiento continuo. La mezcla de caucho así
10. obtenida tiene la misma fluidez que la arena y puede, si todavía fuera necesario, ser molida en forma de polvo de cualquier tamaño de grano, por ejemplo, en molinos adecuados.

- Otra forma de realización del presente invento se refiere al empleo de las mezclas de caucho fluidas obtenidas conforme al
15. invento, eventualmente empleando a la vez otras sustancias auxiliares y aplicando o no 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 agitadoras (mezcladoras Lödige, Papenmeier, Henschel). Para el moldeo definitivo hay que considerar a este particular 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
20. invento en un tren laminador, se produce ya en la primera pasada
25. invento, eventualmente empleando a la vez otras sustancias auxiliares y aplicando o no 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 agitadoras (mezcladoras Lödige, Papenmeier, Henschel). Para el moldeo definitivo hay que considerar a este particular 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
30. invento en un tren laminador, se produce ya en la primera pasada

411960



- una película lisa. La transformación del estado pulverulento al estado plástico presupone por consiguiente tan solo un gasto mínimo. El empleo directo 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 costes de inversión.

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

Ejemplo 1

- 30 Kg de una solución de polibutadieno al 10% con una proporción de grupos vinilo de 35% y una viscosidad Mooney de 93, obtenida por polimerización en solución de butadieno con ayuda de Li-butilo y bajo adición de 1,2-dimetoxietano en hexano, se emulsionan en 14,82 l de agua con ayuda de un aparato emulsificador (nombre comercial "Ultra-Turrax-Durchlaufgeraet"), en presencia de 180 g de oxetilato laurilamínico (suma  $x + y = 12$  en la fórmula general). A la emulsión obtenida se le agregan, agitando y a un valor pH de 9,2, 51 Kg de una suspensión acuosa al 5% de negro de humo ISAF (nombre comercial "Corax 6"). La emulsión obtenida, que contiene negro de humo, es estable durante varios días y no presenta ninguna clase de precipitaciones. Esta emulsión se vierte, agitando, en una caldera de 250 litros de capacidad, que previamente ha sido cargada con una mezcla caliente a 90 - 95°C, consistente en 103,6 l de agua, 243 g de una solución acuosa al 26% de silicato sódico y 1,02 kg de ácido sulfúrico al 10%, con un valor pH de 1,8.

411960

23 FEB



- La mezcla de caucho precipita en forma de polvo fino, mientras que al mismo tiempo destila el disolvente hexano, sin formar es puma. El valor pH del baño de precipitación sube a este particular desde 1,8 a 2,3. Después de la eliminación completa del
5. hexano, se filtra el polvo a la trompa. La mezcla filtrada de caucho y negro de humo se disgrega fácilmente, formando un material húmedo esponjoso. Después del secado en el vacío a  $75^{\circ}\text{C}$ , resulta un polvo fluido como la arena, que no se pega.

Ejemplo 2

10. En 15 kg de una solución al 10% de un polibutadieno con una proporción de grupos vinilo de 35% y una viscosidad Mooney de 90, obtenida por polimerización en solución de butadieno en he xano con ayuda de Li-butilo y bajo adición de 1,2-dimetoxietano, se incorporan, agitando, 600 g de aceite plastificante con
15. alto contenido de aromáticos (nombre comercial "Naftolen MV"). La solución aceitosa de caucho se emulsiona en 15,5 l de agua con ayuda de un aparato emulsionador (nombre comercial "Ultra-Turrax") y en presencia de 93,5 g de oxetilato laurilamínico (suma  $x + y = 12$  en la fórmula general).
20. A la emulsión obtenida se le incorporan, agitando y a un valor pH de 8,9 25,5 kg de una suspensión acuosa al 5% de negro de humo ISAF (nombre comercial "Corax 6"). La emulsión estable y con contenido de negro de humo de la solución aceitosa de caucho, se vierte, agitando, en una mezcla de un valor pH de 2,0
25. y precalentada a  $90$  a  $95^{\circ}\text{C}$ , consistente en 40,5 l de agua, 543 g de ácido sulfúrico al 10% y 192 g de una solución acuosa al 26% de silicato sódico. Mientras el disolvente destila sin for mar espuma, precipita la mezcla de caucho, que contiene negro de humo y aceite, en forma muy fina. Después de evacuado total-
30. mente el hexano, se separa la fase acuosa (valor pH: 2,5) a la



411960

23 FEB 1961

trompa y la mezcla básica restante se seca a  $75^{\circ}\text{C}$  en el vacío. El material seco puede ser molido en un molino para obtener un polvo de un tamaño cualquiera de grano, fluido como la arena.

5. Ejemplo 3

- 1 kg del polvo de caucho obtenido conforme al ejemplo 1, se mezclan en una mezcladora de polvos (capacidad: 10 l; tipo de construcción Henschel), a un número de revoluciones de 1800 r.p.m. y en un lapso de tiempo de 4 minutos, con 5 partes en peso de  $\text{ZnO}$ , 2 partes en peso de ácido esteárico, 2,2, partes en peso de azufre y 1,2 partes en peso de Vulkacit<sup>R</sup> CZ, con relación a 100 partes en peso del caucho contenido en el polvo de caucho. A continuación se incorporan en el transcurso de 60 segundos 50 partes en peso de aceite plastificante (nombre comercial "Naftolen MV"), de nuevo con relación a la proporción de caucho en el polvo. Al cabo de otros 3 minutos de tiempo de mezcla se ha conseguido una homogeneidad suficiente. La mezcla resultante sigue siendo fluida como la arena y, con ayuda de un extrusora (hélice 15 d,  $\varnothing$  5 cm; número de revoluciones 30 r.p.m.; temperatura de la camisa:  $70^{\circ}\text{C}$ , temperatura del cabezal:  $90^{\circ}\text{C}$ ), se inyecta para obtener un perfil de 10 mm de diámetro. El producto extruido presenta una superficie lisa, y en la sección transversal no se aprecia ninguna inhomogeneidad. Parte de él se prensa para formar placas de 4 mm de grueso, y se vulcaniza a  $143^{\circ}\text{C}$ . Para examinar la característica de la vulcanización se somete otra prueba al test de reómetro (tipo de construcción Monsanto).

- Paralelamente se prepara en un tren de laminación (400 x 250 mm), a una temperatura de  $50^{\circ}\text{C}$  y en un lapso de tiempo de 10 minutos, partiendo de un caucho sólido que se corresponde

411960

CIS 834



con la componente elastómera tomada como base en el ejemplo 1, así como con las demás cargas citadas anteriormente, una mezcla idéntica en su composición a la mezcla de polvos descrita.

Los diversos resultados han sido recopilados en la Tabla 1.

Tabla 1

Mezcla	Reómetro Monsanto 143°C t <sub>10</sub> t <sub>90</sub>		Vulcanización <sup>o</sup> 143°C	Resistencia Mecánica kg/cm <sup>2</sup>	Dilatación %
Polvo de canolio según ejemplo 1			30'	135	322
	8,0	13,8	60'	135	336
			90'	136	328
Mezcla comparativa, obtenida mediante laminación			30'	115	380
	8,9	16,8	60'	124	356
			90'	122	368

Sigue Tabla 1

Mezcla	Módulo 300%	Dilatación permanente %	Dureza Shore 20°C	Elasticidad 20°C
Polvo de canolio según ejemplo 1	121	10	66	33
	120	9	66	34
	120	10	67	34
Mezcla comparativa, obtenida mediante laminación	94	15	62	37
	95	13	64	38
	95	13	64	38

Sigue Tabla 1

Mezcla	75°C	Compresión
Polvo de canolio según ejemplo 1	45	
	45	21
	43	

411960

23 FEB



<u>Sigue Tabla 1</u>	75°C	Compresión
Mezcla comparativa obtenida medi ante laminación	44	22
	44	

t<sub>10</sub> y t<sub>90</sub> = tiempo (minutos) hasta alcanzarse 10% respectivamente 90% del valor final de reticulación.

Ejemplo 4

1 kg del polvo de caucho obtenido conforme al ejemplo 2 se mezclan de manera análoga al ejemplo 3 en una mezcladora de polvos (tipo de construcción Henschel), a un número de revoluciones 1800 r.p.m. y en un lapso de tiempo de 4 minutos, con 5 partes en peso de ZnO, 2 partes en peso de ácido esteárico, 2,2 partes en peso de azufre y 1,2 partes en peso de Vulkacit<sup>R</sup> CZ, con relación a 100 partes en peso del caucho contenido en el polvo de caucho.

La mezcla obtenida, fluida como la arena, se transforma en una máquina automática de moldeo por inyección (tipo Stübbe S 150/235 hélice 12 d; Ø 50 mm/ compresión: 1 : 1,8 / vulcanización 120 segundos a 190° C) en piezas moldeadas de forma de platillo de 1 mm de grueso y 130 mm de diámetro. Su superficie y sección transversal no muestran ninguna inhomogeneidad. A partir de estas piezas moldeadas se estampan probetas conforme a DIN 53502 (probeta normalizada II). Las características determinadas en ellas, son las siguientes:

Tabla 2

Mezcla	Resistencia mecánica kg/cm <sup>2</sup>	Dilatación %	Módulo 300%	Dilatación Permanente %
Mazcla básica de polvos según el ejemplo 2	129	324	124	10

411960

23 FEB



Sigue Tabla 2

Mezcla	Dureza °Shore		Elasticidad	
	20°C		20°C	75°C
Mezcla básica de polvos según el ejemplo 2	63		38	48

Queda demostrado con ello claramente la aptitud de las mezclas de polvo obtenidas conforme al invento en calidad de material de partida para el moldeo por inyección.

Ejemplo 5

5. 25 kg de una solución al 10,4% de un polioctenámico con un trans-contenido de 65 a 75% y un valor RSV de 1,0 obtenida mediante polimerización en solución de ciclooctano en hexano, con ayuda de un denominado catalizador de "metátesis", se emulsionan, agitando y con ayuda de un aparato emulsionador (nombre comercial "Ultra-Turrax-Durchlaufgerät), en presencia de 150 g de oxetilato laurilamínico (suma x + y = 12 en la fórmula general) y de 50 g de lejía sódica, en 24,8 l de agua. A la emulsión obtenida, y a un valor pH de 12,1, se incorporan, agitando, 26,0 kg de una suspensión acuosa al 5% de negro de humo ISAF (nombre comercial "Corax 6"). La emulsión estable, con contenido de negro de humo y que no presenta deposiciones ningunas incluso al cabo de un reposo prolongado, se vierte, agitando, en una caldera de 250 l, que previamente ha sido cargada con una mezcla caliente a 55°C, consistente en 83,6 l de agua, 2,14 kg de ácido sulfúrico al 10%, y 252 g de una solución al 26% de silicato sódico con un valor pH de 0,8, y que se evacuó hasta 15 Torr. La mezcla básica a base de polioctámico y negro de humo precipita en forma fina. El disolvente hexano destila en el vacío, sin molesta formación de espuma. La separación entre la mezcla básica y el agua se lleva a cabo mediante filtración. El valor pH del filtrado asciende a 1,1. La mezcla húmeda de polioctámico y ne

411960

23



gro de humo se seca a 35°C en el vacío. Después de seco, se muele el producto, no debiendo sobrepasarse a este particular una temperatura de 30°C. Se obtiene un polvo fluido como la arena, que no se pega.

- 5. En la carga en un tren laminador caliente a 70°C, se produce inmediatamente una película que circula suavemente. En el transcurso de 5 minutos se incorporan a continuación 3 partes en peso de ZnO, 2 partes en peso de ácido esteárico, 0,5 partes en peso de azufre, 1,0 partes en peso de Vulkacit<sup>R</sup> CZ y 0,1 partes en peso de Vulkacit R Thiuram, con relación a 100 partes en peso del caucho contenido en el polvo de caucho. La vulcanización de las probetas se efectuó a 150°C. Como comparación sirvió una mezcla de la misma composición, agregándose la parte de negro de humo y de aceite en un tren laminador. La confrontación de los resultados la contiene la tabla 3.

Tabla 3

Mezcla	Vulcanización a 150°C	Resistencia mecánica kg/cm <sup>2</sup>	Elasticidad %	Módulo 300% <sup>2</sup> Kg/cm <sup>2</sup>
Polvo de caucho	50°	149	476	75
	70°	160	456	78
	100°	140	414	80

Sigue Tabla 3

Mezcla comparativa	50°	123	422	73
	70°	120	414	70
	100°	129	376	74

Sigue Tabla 3

Mezcla	Dilatación permanente%	Dureza <sup>o</sup> Shore 20°C	Elasticidad <sup>o</sup> 20° 75°	
Polvo de caucho	14	61	34	38
	13	61	35	38
	10	61	36	37

411960

23 FEB



Sigue Tabla 3

Mezcla	Dilatación permanente %	Dureza °Shore 20°C	Elasticidad <sub>0</sub>	
			20	75
Mezcla comparativa	15	60	34	40
	13	60	34	40
	11	61	33	57

Las propiedades de resistencia mecánica de los vulcanizados a base del polvo de caucho obtenido conforme al invento, son manifiestamente superiores.

Ejemplo 6

5. 25 kg de una solución al 10% de polibutadieno con una proporción de grupos vinilo de 35% y una viscosidad Mooney de 91, obtenida mediante polimerización en solución de butadieno con ayuda de Li-butilio y bajo adición de 1,2-dimetoxietano en hexano, se emulsionan en 23,5 kg de agua con ayuda de un aparato
10. emulsionador (nombre comercial "Ultra-Turrax-Durchlaufger"at) y en presencia de 1,5 kg de oxetilato laurilamínico (suma x + y = 12 en la fórmula general). A la emulsión obtenida se incorporan, agitando y a un valor pH de 10,3, 37,5 kg de una suspensión acuosa al 5% de negro de humo ISAF (nombre comercial "corax 6")
15. . La mezcla estable constituida por la emulsión y la suspensión se vierte, agitando, en una caldera de 350 l de capacidad, que previamente ha sido cargada con una mezcla caliente a 90 a 95°C, a base de 100 l de agua y 3,15 kg de ácido sulfúrico al 10% con un valor pH de 1,1. La mezcla de caucho precipita con ello en
20. forma extremadamente fina, mientras que al mismo tiempo el disolvente hexano destila sin molesta formación de espuma. Después de evacuado totalmente el hexano, se filtra el producto a la tromba. La mezcla filtrada y húmeda de caucho-negro de humo se disgrega fácilmente formando un material húmedo pulverulento y esponjoso. Después de seco en el vacío a 75°C, resulta un
- 25.

411960 23 FEB



polvo fluido como la arena, que no se pega. La preparación de la mezcla de vulcanización se efectuó de manera análoga a la del ejemplo 3, mediante una mezcladora de polvos. La mezcla terminada se estiró en forma de película, se prensó para obtener probetas, y al mismo tiempo se vulcanizó a 143°C. Las características del vulcanizado las contiene la tabla 4.

Tabla 4

Vulcanización a 143°C	Resistencia Mecánica kg/cm <sup>2</sup>	Dilatación %	Módulo 300% <sub>2</sub> kg/cm
30°	141	345	116
60°	138	332	112
90°	136	340	112

Sigue Tabla 4

Dilatación permanente%	Dureza °Shore 20°C	Elasticidad 20°C	75°C
10	62	36	45
9	64	36	45
10	64	32	43

N O T A

Hecha la descripción del presente invento se hace constar, que esta solicitud se acoge a la prioridad de la solicitud de patente alemana nº P 22 14 121.5, depositada el 23 de Marzo de 1972, y se declara como nuevo y de propia invención lo seguidamente reivindicado:

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, con contenido de emulgentes, de soluciones de cau-

411960

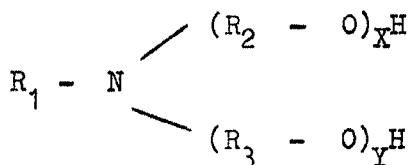
23 FEB



- cho que eventualmente contienen plastificantes a base de aceites minerales, y mezcla de las emulsiones obtenidas con cargas, especialmente negros de humo, suspendidas en agua, eventualmente en presencia de emulgentes, c a r a c t e r i z a d o porque las
5. soluciones de caucho, o bien las soluciones de caucho que contienen eventualmente plastificantes a base de aceites minerales, se emulsionan en agua, eventualmente en presencia de oxalcoholatos alcohilamínicos, en esta emulsiones se introducen suspensiones de cargas sólidas, en especial negros de humo, que eventualmente
10. contienen emulgentes, las emulsiones acuosas de las soluciones de caucho se vierten, con sus contenidos de cargas, continuamente en agua que caliente, que eventualmente contiene silicato alcalinao, siendo el valor pH durante todo el proceso de precipitación de entre 0,1 y 7, con preferencia de entre 1,0 y 3,5,
15. y destilándose al mismo tiempo continuamente el disolvente de caucho, mientras que la mezcla de caucho resultante en forma fina, con su contenido de cargas y eventualmente de plastificantes a base de aceites minerales, se separa del agua y se seca.

20. 2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, c a r a c t e r i z a d o porque como disolvente para el caucho se emplean hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos saturados con 5 a 8 átomos de carbono, preferentemente pentano, hexano, heptano, isooctano y ciclohexano.

25. 3.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, c a r a c t e r i z a d o porque como oxalcoholatos alcohilamínicos se emplean compuestos de la fórmula.



30. en la que R<sub>1</sub> representa grupos alcoholilo y alcoholenos con 1 a 20

411960

23 FEB.



átomos de carbono, preferentemente 12 a 18 átomos de carbono,  $R_2$  y  $R_3$  grupos etilénicos o propilénicos, y X e Y números enteros de entre 1 y 80, con preferencia 6 a 20.

- 4.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado porque como oxalcohilatos alcohilamínicos se emplean oxalcohilatos lauril, miristil, cetil, estearil y oleilamínicos.
- 5.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones la 4, caracterizado porque las alcohilaminas oxalcohilizadas se emplean en cantidades de entre 0,05 y 2%, preferentemente de entre 0,1 y 1%, con relación a la solución de caucho.
- 6.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones la 5, caracterizado porque la temperatura de las soluciones de caucho a emulsionar asciende a 0 hasta 200°C.
- 7.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el proceso de emulsionado de las soluciones de caucho en agua con contenido de emulgentes, tiene lugar a presión atmosférica o presiones más altas.
- 8.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como cargas sólidas se emplean negros de humo y/o ácido silícico.
- 9.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 8 caracterizado porque el negro de humo se emplea en cantidades de entre 1 y 500% con preferencia de entre 40 y 150% con relación al caucho.
- 10.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 8, caracterizado porque se emplean cargas claras en cantidades de entre 1 y 500%, con preferencia de entre 25 y 150% con relación al caucho.
- 11.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1,8,9

411960<sub>23</sub> FEB



y 10, c a r a c t e r i z a d o porque el plastificante a base de aceite mineral se emplea en cantidades de entre 1 y 200% en peso, con preferencia de entre 20 y 70% en peso, con relación al caucho.

5. 12.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11, c a r a c t e r i z a d o porque el valor pH asciende durante todo el proceso de precipitación a 1,0 hasta 3,5.

10. 13.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, c a r a c t e r i z a d o porque como solución de silicato alcalino se entienden preferentemente soluciones de silicato alcalino con una relación molar  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  de 2 : 1 hasta 1 : 4.

15. 14.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 13, c a r a c t e r i z a d o porque la solución de silicato al calino eventualmente empleada para la precipitación de la mezcla de caucho contiene 1 a 20 moles de  $\text{SiO}_2$ , con preferencia 2 a 12 moles de  $\text{SiO}_2$  por cada mol de oxalcohilato alcoholamínico.

20. 15.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1, 12, 13 y 14, c a r a c t e r i z a d o porque el valor pH de la solución de silicato alcalino asciende durante todo el proceso de precipitación a entre 1,0 y 3,5.

25. 16.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1, 14 y 15, c a r a c t e r i z a d o porque el agua caliente, que eventualmente contiene la solución de silicato alcalino, posee una temperatura superior a la del punto de ebullición azeotrópico del disolvente y el agua.

17.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 16, c a r a c t e r i z a d o porque se destila a una presión inferior, igual o superior a la presión atmosférica.

30. 18.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a

*RM*

411960<sup>23 FEB</sup>



17, c a r a c t e r i z a d o porque la mezcla de caucho obtenida después de la precipitación y después de eliminado el disolvente del caucho se libera de la cantidad principal del agua, y se seca bajo movimiento constante.

5. 19.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, c a r a c t e r i z a d o porque con la dispersión o respectivamente la suspensión acuosa de cargas, se incorporan a la mezcla pulverulenta de caucho conforme al invento sustancias auxiliares tales como, por ejemplo, agentes protectores contra el envejecimiento, óxido de cinc, ácido esteárico, azufre y aceleradores de la vulcanización.

10. 20.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, c a r a c t e r i z a d o porque la adición del plastificante a base de aceite mineral a las mezclas pulverulentas de caucho exentas de aceite y con contenido de cargas se efectúa utilizando una mezcladora de polvos.

15. 21.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 20, c a r a c t e r i z a d o porque como componente de caucho se emplean polibutadienos con contenidos de grupos vinilos de entre 25 y 50%.

20. 22.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 20, c a r a c t e r i z a d o porque como componente de caucho se emplean copolimerizados del butadieno con 5 a 40%, preferentemente 10 a 30% de estiroil incorporado, ascendiendo el contenido de grupos de vinilo de la parte de polibutadieno a 8 hasta 30%.

25. 23.- Procedimiento con una cualquiera de las reivindicaciones en el que se utilizan eventualmente, y a la vez otras sustancias auxiliares y aplicando o sin aplicar otro trabajo de plastificación, para la fabricación de piezas moldeadas de cau-
- 30.

*RR*

411960<sup>3</sup>



cho.

24.- Procedimiento para elaborar mezclas pulverulentas de caucho con una fluidez similar a la de la arena, provistas de cargas, a partir de soluciones de caucho.

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

Madrid, a 23 FEB. 1973

CHEMISCHE WERKE HÜLS, AKTIENGESELLSCHAFT.

p. a.

JAIME ISERN

P. P.

~~Firmado por JOSE F. NIETO~~

MM