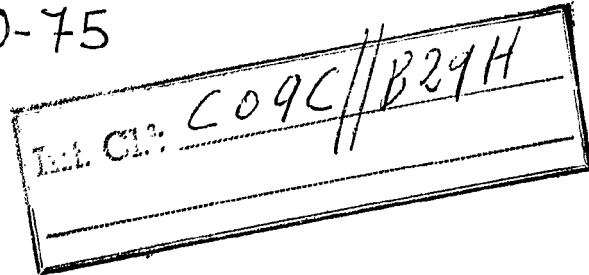


42 13 49

P.- 56.040



F.C.-11-10-75



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de CABOT CORPORATION

entidad norteamericana

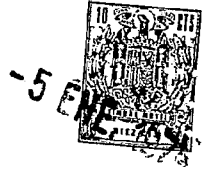
establecida en 125 High Street, Boston, Massachusetts,
Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION
DE CAUCHO"

(Clase Internacional C08c)

24.12.73.

1421349



Esta invención se refiere a una clase de nuevos y originales pigmentos de negro de humo que son adecuados para diversas aplicaciones tales como las aplicaciones del negro especial convencional y, lo que es más importante, para el reforzamiento de composiciones de caucho. En particular, esta invención se refiere a nuevos productos de negro de humo preparados por un procedimiento de horno que no sufren tratamiento posterior y que son diferentes de cualesquiera otros negros de humo convencionalmente asequibles. Estos negros se caracterizan por poseer, en combinación, ciertas propiedades analíticas que los sitúan efectivamente aparte de los negros convencionales. Específicamente, se ha encontrado que los negros de horno originales de la presente invención se describen exactamente en términos de diversas propiedades, a saber, factor de color, contribución al color, pH, área superficial BET, y área superficial de yodo. Las propiedades de factor de color y contribución al color se definen por medio de propiedades analíticas de los negros y está claro, por tanto, que los negros se definen completamente en términos de propiedades analíticas. Además, como se ha indicado anteriormente, es esencial que los negros de esta invención no sólo poseen todas las propiedades en combinación, sino que también todos los valores de dichas propiedades caen

25
24.12.73.

421349



gan dentro de limitaciones críticas bien definidas. Adicionalmente, esta invención se refiere al empleo de los nuevos negros de humo en la preparación de nuevas y útiles composiciones de caucho natural y sintético que poseen propiedades físicas mejoradas.

5

Normalmente, se han empleado en gran escala como cargas y pigmentos de refuerzo en el mezclado y en la 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 vulcanizados de caucho que poseen propiedades de refuerzo mejoradas tales como resistencia a la tracción, módulo y desgaste de la banda de rodadura. El mejoramiento de las propiedades exhibidas

10

por un artículo elastómero de material de caucho que contiene como carga un determinado negro de humo, dependerá en gran parte del tipo de elastómero utilizado y del negro de humo particular incorporado al mismo. Se ha hecho posible ahora, por la utilización de los productos de negro de humo de la presente invención, proporcionar productos acabados que tienen propiedades todavía mejores de resistencia a la tracción, módulo, resistencia a la abrasión, y desgaste de la banda de rodadura.

15

20

De acuerdo con ello, es un objeto fundamental de esta invención proporcionar una clase de ne-

25

24.12.73.

421349



gros de humo originales.

Es un objeto adicional de esta invención proporcionar un aditivo de reforzamiento de negro de humo adecuado para cauchos naturales y sintéticos que imparte las propiedades deseadas a la composición resultante.

De acuerdo con esta invención, se ha encontrado que los objetos anteriores y otros adicionales se consiguen por la preparación de una clase de nuevos productos de negro de humo que son del tipo del procedimiento de horno, que no sufren tratamiento posterior, que tienen un valor de pH de al menos 4,0, un área superficial de yodo comprendida entre al menos 67 y aproximadamente 145 m²/g, un valor del factor de color, representado por la relación dada por $\sqrt{\text{color} + 0,6 (D_a)^2}$, de al menos 311 a 316, un área superficial de nitrógeno BET menor de 160 m²/g, y un valor para la contribución al color, que se define como la proporción de color a factor de color, que varía entre al menos 0,75 y 0,82. En la determinación del valor para el factor de color de los negros, D_a, el diámetro aparente, se define como el diámetro, en milimicras, de una esfera de carbono maciza 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

25
24.12.73.

421349



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. Para los fines de esta invención, el diámetro aparente, D_a , se obtiene mediante el cálculo $\sqrt[2]{\frac{2270 + 63,5 (DBP)}{\text{Area Superficial de Yodo}}}$. Si se desea, los negros de humo a que se hace referencia en esta memoria se pueden describir en términos de porcentaje de contribución al color multiplicando el valor de la proporción de color a factor de color por 100.

Generalmente, cuando se mezclan los nuevos negros con cauchos naturales o sintéticos, se pueden utilizar cantidades del 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 refuerzo al mismo. Sin embargo, se prefiere utilizar cantidades que varían desde aproximadamente 20 a aproximadamente 100 partes en peso de negro de humo por cada 100 partes en peso de caucho, y es especialmente preferida la utilización de una cantidad comprendida entre aproximadamente 40 y 80 partes de negro de humo por cada 100 partes de caucho.

Los cauchos para los cuales son efectivos los nuevos negros de humo de esta invención como agentes

25
24.12.73.

421349



tes reforzadores incluyen cauchos naturales y sintéticos. Entre los cauchos adecuados para uso con la presente invención se encuentra el caucho natural y sus derivados tales como el 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 19 partes de estireno y 81 partes de butadieno, un copolímero de 30 partes de estireno y 70 partes de butadieno, un copolímero de 43 partes de estireno y 57 partes de butadieno y un copolímero de 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 grupos etilénicos copolimerizable con ellos tal como estireno, metilestireno, cloroestireno, acrilonitrilo, 2-vinil-piridina, 5-metil-2-vinilpiridina, 5-etil-2-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, acrilatos sustituidos con alcoholo tales como vinilcetona, metilisopropenilcetona, éter metilivinílico, ácidos alfa-metilen-carboxílicos y los ésteres y amidas de los mismos tales como la amida del ácido acrílico y la amida del ácido dialcoholacrílico; son también adecuados para ser utilizados en esta invención copolímeros de etileno

24.12.73.

421349



5 y otras alfa-olefinas superiores tales como propileno, buteno-1 y penteno-1; son particularmente preferidos los copolímeros etileno-propileno en los que el contenido 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 diciclopentadieno, 1,4-hexadieno y metilen-norborneno.

10 El nuevo grupo de productos de negro de humo descrito hasta aquí se puede preparar fácilmente poniendo en contacto un material de alimentación capaz de producir negro de humo con una corriente de gases de combustión calientes que fluyan a una velocidad lineal media de al menos 30,5 metros por segundo. El procedimiento para preparar los nuevos negros de humo de la
15 presente invención se describirá con mayor detalle más adelante en esta memoria.

20 En la preparación de los gases de combustión 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 convencional un combustible líquido o gaseoso y una corriente oxidante adecuada tal como aire, oxígeno, mezclas de aire y oxígeno o similares. Entre los combustibles adecuados para uso en la reacción con la corriente oxidante en la cámara de combustión a fin de generar los gases
25

24.12.73.

1421349



de combustión calientes, se incluyen cualesquiera de las corrientes fácilmente combustibles en estado de gas, vapor o líquido tales como hidrógeno, monóxido de carbono, metano, acetileno, alcoholes, keroseno. Por regla general se prefiere, sin embargo, utilizar combustibles que tengan un alto contenido de componentes que contengan carbono, y, en particular, hidrocarburos. Por ejemplo, corrientes ricas en metano tales como gas natural y gas natural modificado o enriquecido son combustibles excelentes, así como otras corrientes que contienen elevadas cantidades de hidrocarburos tales como diversos gases y líquidos de petróleo y sub-productos de refinería que incluyen fracción de etano, propano, butano y pentano, fueloils y análogos. Los productos de negro de humo de la presente invención se preparan haciendo reaccionar los productos de la reacción de combustión antes mencionados con cualquiera de una gran diversidad de materiales de alimentación hidrocarburoados.

De acuerdo con ello, y con mayor detalle, los nuevos productos de negro de humo se preparan haciendo reaccionar un material de alimentación hidrocarburoado capaz de producir negro de humo con productos gaseosos calientes de una reacción de combustión inicial que fluyen a una gran velocidad lineal en una zona de reacción adecuada. Los gases de combustión calientes se

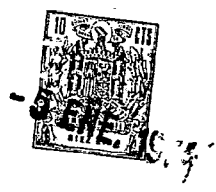
24.12.73.

421349



generan fácilmente poniendo en contacto un combustible con una cantidad de oxidante, tal como aire u oxígeno, la cual, si se desea, puede precalentarse, y que varía desde aproximadamente 50 a aproximadamente 500 por ciento de la cantidad requerida para la combustión completa del combustible a fin de producir los productos gaseosos calientes deseados en cualquier tipo de quemador conocido convencionalmente y diseñado para producir una corriente de gases de combustión calientes que fluya a una gran velocidad lineal. Por lo demás, 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 $0,105 \text{ kg/cm}^2$ 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 un material de alimentación hidrocarburado capaz de producir 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 , y en la mayoría de los casos la temperatura es superior a aproximadamente 1649°C . Los gases de combustión calientes fluyen en una dirección de aguas abajo a una gran velocidad lineal, lo cual puede lograrse haciendo pasar los gases de combustión a

24.12.73.



421349

través de cualquier conducto o entrada que puede opcionalmente ser de sección decreciente o tener un estrechamiento tal como un orificio de tubo Venturi convencional. Se introduce luego en la corriente de gases de combustión calientes que se desplazan a una gran velocidad, en un punto en el que existe un gradiente de presión entre la cámara de combustión y la cámara de reacción de algo más de aproximadamente $0,07 \text{ kg/cm}^2$, un material de alimentación hidrocarburado capaz de producir negro de humo, asegurándose así una alta velocidad de mezclado y cizallamiento de los gases de combustión calientes y el material de alimentación hidrocarburado a fin de descomponer y convertir rápida y completamente el material de alimentación para dar los nuevos negros de humo con altos rendimientos. El material de alimentación hidrocarburado se inyecta sustancialmente en dirección transversal desde la periferia de la corriente de gases de combustión calientes en forma de un chorro único o preferiblemente de una pluralidad de pequeños chorros coherentes que penetran en las regiones interiores de la corriente de gases de combustión. La cantidad de material de alimentación utilizada se ajustará en relación con las cantidades de combustible y oxidante empleadas de tal modo que dé como resultado un porcentaje de combustión global para el procedimiento que esté comprendido

24.12.73.

421349



entre aproximadamente 12 y aproximadamente 65 por ciento y, preferiblemente, entre aproximadamente 20 y aproximadamente 50 por ciento. A continuación del período de reacción en la zona de reacción, el cual puede variar entre aproximadamente 1 y aproximadamente 100 milisegundos, o incluso períodos de tiempo más cortos, los gases efluentes que contienen los productos de negro de humo deseados suspendidos en ellos se hacen pasar aguas abajo a cualesquiera medios convencionales de enfriamiento y separación, recuperándose así los negros de humo. La separación del negro de humo de la corriente gaseosa se realiza fácilmente por medios convencionales tales como un precipitador, un separador de ciclón y un filtro de bolsa.

En la determinación y evaluación de las propiedades físicas y de la eficiencia de los negros de humo de la presente invención, se utilizan los procedimientos de ensayo siguientes. En los procedimientos que siguen, las propiedades analíticas se determinan utilizando la forma nodulizada de los negros de humo. En el caso de que los negros hayan de utilizarse en una aplicación en la que se desee la forma harinosa, entonces una porción de los negros harinosos se noduliza para los fines de caracterización de los negros de acuerdo con los procedimientos de ensayo que se indican a continua-

24.12.73.

421349



ción.

5 Absorción de DBP - De acuerdo con el procedimiento indicado en ASTM D 2414-65T, designado ahora como ASTM D 2414-70, se determinan las características de absorción de los negros de humo nodulizados. En resumen, el procedimiento de ensayo consiste en añadir ftalato de dibutilo (DBP) a un negro de humo nodulizado hasta que se produce una transición desde un polvo que fluye libremente hasta un aglomerado semi-plástico. El valor se expresa como centímetros cúbicos (c.c.) de ftalato de dibutilo (DBP) por cada 100 gramos de negro de humo.

15 Area Superficial de Yodo - El área superficial de los productos de negro de humo nodulizados se determina de acuerdo con la técnica de absorción de yodo siguiente. En este procedimiento, una muestra de negro de humo se pone en un crisol de porcelana equipado con una tapa que no ajusta herméticamente para permitir el escape de los gases, y se desvolatiliza durante un período de siete minutos a una temperatura de 926,7°C en un horno de mufla, dejándolo enfriar después. Se desecha la capa superior del negro de humo calcinado hasta una profundidad de 6,35 mm y se pesa una porción del negro restante. Se añade a esta muestra una porción de 25 100 mililitros de solución 0,01 N de yodo, y la mezcla 24.12.73.

421349



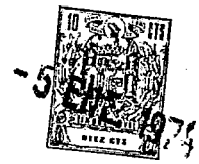
5 resultante se agita durante 30 minutos. Se centrifuga luego una parte alícuota de 50 mililitros de la mezcla hasta que la solución es transparente, a continuación de lo cual se valoran 40 mililitros de la misma utilizando una solución de almidón soluble al 1% como indicador del punto final, con solución de tiosulfato de sodio 0,01 N hasta que se consume el yodo libre. El porcentaje de yodo adsorbido se determina cuantitativamente valorando una muestra en blanco. Por último, se calcula el área superficial de yodo expresada en metros cuadrados por gramo de acuerdo con la fórmula

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

15 Este procedimiento para la determinación de áreas superficiales de yodo de los nódulos de negro de humo se designa como Procedimiento de Ensayo de Cabot Núm. 23.1 por razones de conveniencia, debido a que no existe todavía designación oficial de la ASTM. Como se indica en la publicación de Cabot Corporation TG-70-1 titulada "Industry Reference Black No. 3", de la que son autores Juengel y O'Brien, publicada en fecha 1 de abril de 1970, el área superficial de yodo del producto IRB Núm. 3 (Negro de Referencia para la Industria Núm. 3) es 66,5 m²/g cuando se determina de acuerdo con el Pro-

25
24.12.73.

421349



cedimiento de Ensayo Cabot 23.1 a que se ha hecho referencia arriba.

Poder Colorante - El poder colorante representa el poder cubriente relativo de un negro de humo nodulizado cuando se incorpora en una proporción en peso de 1 a 37,5 con un óxido de zinc patrón (Florence 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 serie de negros de referencia patrones ensayados en las mismas condiciones. Más particularmente, el ensayo implica amasar negro de humo, óxido de zinc, y plastificante, en tales proporciones que la proporción resultante de negro de humo a óxido de zinc sea de 1 a 37,5. Se obtienen luego medidas de reflectancia utilizando un aparato Welch Densichron a partir de una película colada sobre una placa de vidrio, y las lecturas se comparan con patrones de negro de humo que tienen poderes colorantes conocidos. Los poderes colorantes de los patrones de negro de humo se determinan utilizando un valor asignado arbitrariamente de 100% para el poder colorante del negro de humo SRF patrón de Cabot. En este caso, como sucede convencionalmente, el negro de humo SRF patrón al que se asigna arbitrariamente un valor de 100% para el

24.12.73.

421349



poder colorante es el negro de horno semi-reforzante Sterling S ó Sterling R, fabricado por Cabot Corporation. Cada uno de los negros de referencia Sterling R ó Sterling S se caracteriza por tener, entre otras propiedades, un

5 área superficial de nitrógeno BET de aproximadamente 23 m²/g, una absorción de aceite de aproximadamente 65 a 70 kg de aceite/100 kg de negro, y un diámetro medio de

10 partícula de aproximadamente 800 angstroms tal como se determina por microscopía electrónica. La única diferen

15 cia estriba en que el negro de humo Sterling R se encuentra en forma harinosa, mientras que el negro de humo Sterling S se encuentra en forma nodulizada. De acuerdo con ello, el negro seleccionado para fines de referen

20 cia se determina entonces por el estado de los negros cuyo poder colorante haya de medirse. Así pues, el negro de humo semi-reforzante Sterling R ó Sterling S se considera como el patrón de referencia primario para la de

25 terminación de los poderes colorantes de los restantes negros.

20 Por otra parte, como se ha descrito arriba, se utilizan negros de humo adicionales como referencias para establecer los valores de poder colorante que cubren el intervalo que va desde aproximadamente 30% a aproximadamente 250%. Estos valores se determinan con relación

25 al patrón primario que tiene el valor asignado arbitra-

24.12.73.

421349



riamente de 100% para el poder colorante. De esta mane-
ra, se hace asequible una serie de negros que tiene un
amplio intervalo de poderes colorantes a fin de propor-
cionar negros de referencia que se aproximan lo más es-
5 trechamente posible al negro que haya de evaluarse. Co-
mo ejemplos de los negros de humo empleados como patro-
nes auxiliares de poder colorante para los fines del
procedimiento arriba indicado, se pueden citar los ne-
gros siguientes, fabricados por Cabot Corporation. Las
10 propiedades de análisis se determinan de acuerdo con
los procedimientos de ensayo que se han indicado en la
presente solicitud de patente.

24.12.73.

421349

24.12.73.

421349

Propiedades Analíticas	Sterling MT (Térmico Medio)	Sterling FT (Térmico Fino)	Vulcan 6H	Vulcan 9
Foder colorante, %	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



421349



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

Evaluación del Desgaste en Carretera - El procedimiento para la medida y evaluación del desgaste en carretera o desgaste de la banda de rodadura es bien conocido en la técnica y está descrito completamente en el Informe del Servicio Técnico de Cabot Corporation Núm. TG-67-1 que lleva por título "The Use of Multi-Section Treads in Tire Testing" ("El Empleo de Llantas de Sección Múltiple en los Ensayos de Cubiertas de Neumáticos", del que es autor Fred E. Jones (1967). Debe observarse que, como en el caso de cualquier procedimiento para medida de 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 intermedia superior), que tiene una designación ASTM de N-220, fa-

24.12.73.

421349



5 bricado por Cabot Corporation y caracterizado adicionalmente 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 0,356 kg/dm³. Para facilidad de referencia, este negro patrón para evaluación del desgaste de la banda de rodadura se describe como negro patrón tipo ISAF de Cabot núm. D-6607. El método arriba indicado para la determinación de evaluaciones de desgaste relativas de los materiales para bandas de rodadura se prefiere al empleo de ensayos de laboratorio para medida de la abrasión, ya que es sabida la dificultad de extrapolar tales resultados a fin de estimar el comportamiento real. De acuerdo con ello, los ensayos de desgaste en carretera que se presentan en esta memoria 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.

10

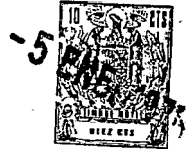
15

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

24

24.12.73.

421349



	<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 relación a la formulación que antecede para uso en ensayos en carretera, designada de aquí en adelante como RTF-1, Santocure (CBS) es la designación comercial para N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida, un agente de vulcanización para sistemas de caucho; Sundex 790 es el nombre comercial para 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 una mezcla de diaril-p-fenilén diaminas vendidas por Goodyear Tire and Rubber Company.

Area Superficial Total - El área superficial total de los negros de humo se mide de acuerdo con

25
24.12.73.

421349



la técnica bien conocida BET, utilizando isothermas de nitrógeno. El método BET (Brunauer-Emmet-Teller) se describe completamente en un artículo que apareció en la revista Journal of the American Chemical Society, vol. 5 60, página 309 (1938). Las áreas superficiales obtenidas de la manera usual por la técnica BET incluyen el área de la superficie externa así como el área de la superficie interna debida a la existencia de poros.

Rebote - Esta propiedad se determina de acuerdo con el procedimiento indicado en ASTM D 1054-66. 10

La invención se comprenderá más fácilmente haciendo referencia a los ejemplos que siguen, los cuales describen la preparación detallada de compuestos representativos. Existen, por supuesto, muchas otras 15 formas de esta invención que serán evidentes para los expertos en la técnica, una vez que se haya descrito con todo detalle la invención, y de acuerdo con ello se reconocerá que estos ejemplos se dan únicamente con fines ilustrativos, no debiendo interpretarse como limitantes 20 del alcance de esta invención en modo alguno.

Ejemplo 1

En este ejemplo se emplea un aparato de reacción adecuado, provisto de medios para suministrar las sustancias reaccionantes productoras del gas de com bustión, esto es, un combustible y una corriente oxidante 25
24.12.73.

421349



te, bien sea como corrientes separadas o como productos de reacción gaseosos previamente quemados, así como de medios para suministrar al aparato el material de alimentación hidrocarburado capaz de producir negro de humo. El aparato puede estar construido de cualquier material adecuado tal como metal, y o bien puede estar provisto de un aislamiento refractario, o rodeado por medios de enfriamiento tales como un líquido en recirculación que preferiblemente es agua. Adicionalmente, el aparato de reacción está equipado con medios para registrar la temperatura y la presión, medios para interrumpir por enfriamiento rápido 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 no deseados. De acuerdo con ello, en la realización del presente procedimiento para la preparación de los nuevos negros de humo, se emplea el siguiente procedimiento. Con objeto de obtener la llama deseada, se cargan en una zona de combustión del aparato a través de una o más entradas oxígeno a un caudal de 56,6 m³ normales/h y gas natural a un caudal de 17,7 m³ normales/h, generándose así una corriente de gases de combustión que fluye en una dirección de aguas abajo a una gran velocidad lineal que posee una carga cinética al

25
24.12.73.

421349



menos 0,07 kg/cm² mayor que la presión de la cámara de
reacción. De acuerdo con ello, en una realización pre-
ferida de la presente invención, la corriente que fluye
rápidamente de gases de combustión se hace pasar a tra-
vés de una porción estrechada o de sección decreciente
5 del aparato que tiene una sección transversal u orifi-
cio fijo tal como un orificio de tubo Venturi convencio-
nal con objeto de aumentar la velocidad lineal de la co-
rriente de gases de combustión. Se introduce después
10 transversalmente en la corriente resultante de gases de
combustión calientes que tiene la carga cinética desea-
da un material de alimentación hidrocarburado capaz de
producir negro de humo a través de uno o más conductos
o entradas localizados periféricamente a la corriente
15 de gases de combustión, a un caudal de 61,3 litros por
hora. El material de alimentación utilizado es Sunray
DX, el cual 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 pe-
20 so, una proporción de hidrógeno a carbono de 1,04, un
Índice de Correlación del Bureau of Mines 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
25 54,4°C de 350, una viscosidad en Segundos Saybolt Uni-

24.12.73.

421349



5 versal (ASTM D 88) a 98,9°C de 58 y un contenido de as
faltenos de 5,7 por ciento. Las condiciones de reacción
utilizadas en este ejemplo son tales que proporcionen
una combustión global de 30,3 por ciento. La reacción
de formación del negro de humo se interrumpe entonces
enfriando bruscamente con agua a una temperatura de
482,2°C en una zona separada aguas abajo de la zona de
reacción, y los gases que contienen negro de humo resul
tantes se someten a las etapas convencionales de enfria
10 miento, separación y recuperación del producto de negro
de humo con un rendimiento de 0,479 kg por litro de com
bustible. El producto de negro de humo así obtenido se
caracteriza por poseer un valor de color de 257%, un
área superficial de yodo de 129 m²/g, un valor de absor
15 ción de DBP de 155, un pH de 6,5, un diámetro aparente,
D_a, de 93,9, un valor para la relación del factor de
color $[\text{color} + 0,6 (D_a)]$ de 313,3, un área superficial
de nitrógeno BET de 146 m²/g, y un valor para la propor
ción de color a factor de color de 0,82.

20

Ejemplo 2

Un aparato de reacción adecuado como el
que se ha descrito en el Ejemplo 1 se carga con oxígeno
a un caudal de 56,6 metros cúbicos normales por hora y
gas natural a un caudal de 10,2 metros cúbicos normales
por hora con el fin de producir una llama adecuada para

25
24.12.73.

421349



la realización de la reacción. A los gases de combustión que fluyen aguas abajo, los cuales se han hecho pasar a través de una porción estrechada o de sección decreciente del aparato se incorpora luego el material de alimentación hidrocarburado Sunray DX a un caudal de 72,7 litros por hora. En esta operación, las condiciones de reacción se mantienen de una manera tal que proporcionen una combustión global de 27 por ciento, y la reacción se interrumpe por enfriamiento brusco con agua a una temperatura de 362,2°C. Al terminar la reacción, se ha producido, con un rendimiento de 0,431 kg por litro de combustible un producto de negro de humo que tiene un valor de color de 242%, un área superficial de yodo de 103 m²/g, un valor de absorción de DBP de 164, un diámetro aparente, D_a, de 123,1, un valor para la relación del factor de color $\left[\text{color} + 0,6 (D_a) \right]$ de 316, un valor de pH de 6,8, un área superficial de nitrógeno BET de 118 m²/g, y un valor para la proporción de contribución al color dada por color a factor de color de 0,77.

Ejemplo 3

De acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, aire precalentado a 404,4°C a un caudal de 9622 metros cúbicos normales por hora y gas natural a un caudal de 673,5 metros cúbicos normales por hora se intro-

24.12.73.



ducen como alimentación en la zona de combustión del aparato de reacción. A la corriente resultante que fluye aguas abajo de gases de combustión calientes se incorpora material de alimentación hidrocarburado Enjay a una presión de 16,03 kg/cm² manom. a un caudal de 2017,4 litros por hora. Antes de añadir el material de alimentación, se añade cloruro de potasio a la corriente de gases de combustión calientes en una cantidad de 1,14 gramos por cada 100 litros de combustible. En detalle, el material de alimentación hidrocarburado Enjay es un combustible que tiene un contenido de carbono de 89,8% en peso, un contenido de hidrógeno de 8,6% en peso, un contenido de azufre de 1,5% en peso, una proporción de hidrógeno a carbono de 1,15, un Índice de Correlación del Bureau of Mines de 123, una densidad relativa de acuerdo con ASTM D 287 de 1,08, una densidad API de acuerdo con ASTM D 287 de -0,3, una viscosidad en Segundos Saybolt Universal (ASTM D 88) a 54,4°C de 569,2, una viscosidad en Segundos Saybolt Universal (ASTM D 88) a 98,9°C de 67,5 y un contenido de asfaltenos de 0,6 por ciento. La reacción se lleva a cabo para una combustión global de 31,8 por ciento, y dicha reacción se interrumpe por enfriamiento brusco con agua a una temperatura de 760°C. Se obtiene, con un rendimiento de 0,599 kg por litro de combustible líquido, un producto

24.12.73.

421349



de negro de humo que tiene un valor de color de 239%, un área superficial de yodo de 74,6 m²/g, un valor de absorción de DBP de 112, un pH de 6,7, un diámetro aparente, D_a, de 126, un valor para $\lceil \text{color} + 0,6 (D_a) \rceil$ de 314, un área superficial de nitrógeno BET de 92 m²/g, y una proporción de contribución al color dada por color a factor de color de 0,76.

Ejemplo 4

10 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, se carga a una zona de combustión una corriente de aire a una temperatura de 404,4°C con un caudal de 9622 metros cúbicos normales por hora, y una corriente de gas natural con un caudal de 684,9 metros cúbicos normales por hora para producir la llama deseada. En los productos gaseosos de la reacción de combustión se introduce después, a una presión de 17,6 kg/cm² manom., como material de alimentación hidrocarburado aceite Enjay a un caudal de 2059 litros por hora y se mantienen las condiciones de reacción de tal manera que se produzca una
15
20 combustión global de 31,2 por ciento. Durante la preparación del negro de humo de este ejemplo, que se produce con un rendimiento de 0,635 kg por litro de combustible líquido, se añade cloruro de potasio en una cantidad de 7,6 gramos por cada 100 gramos de combustible líquido
25 y la reacción se interrumpe por enfriamiento brusco con
24.12.73.



5 agua a una temperatura de 721,1°C. El producto de negro de humo resultante se caracteriza por tener un área superficial de yodo de 69,5 m²/g, un valor de absorción de DBP de 108, un valor de color de 237%, un pH de 7,0, un diámetro aparente, D_a, de 131, un valor del factor de color para $\left[\text{color} + 0,6 (D_a) \right]$ de 316, un área superficial de nitrógeno BET de 90 m²/g, y un valor para la proporción de color a factor de color de 0,75.

Ejemplo 5

10 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, aire precalentado a 376,7°C con un caudal de 9622 metros cúbicos normales por hora y gas natural con un caudal de 679,2 metros cúbicos normales por hora se introducen como alimentación en la zona de combustión del

15 aparato de reacción. Al flujo resultante aguas abajo de gases de combustión calientes se añade material de alimentación constituido por aceite Enjay a un caudal de 1801,7 litros por hora y a una presión de 17,6 kg/cm² manom. La reacción se lleva a cabo a una combustión glo

20 bal de 34,8 por ciento, y se obtiene, con un rendimiento de 0,599 kg por litro de combustible líquido, un producto de negro de humo que tiene un área superficial de yodo de 78,6 m²/g, un valor de absorción de DBP de 121, un valor de color de 240%, un pH de 6,7, un diámetro aparente, D_a, de 127, un valor del factor de color para

25

24.12.73.

421349



[color + 0,6 (D_a)] de 316, un área superficial de nitrógeno BET de 102 m²/g, y un valor para la proporción de color a factor de color de 0,76.

5 La conveniencia de los negros de la presente invención como agentes reforzadores para composiciones de caucho se muestra claramente por los ejemplos que siguen. En la realización de los ejemplos, las composiciones de caucho se preparan fácilmente por métodos mecánicos convencionales. Por ejemplo, el caucho y el

10 agente reforzador de negro de humo se mezclan íntimamente 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.

15 Las composiciones de caucho se mezclan de acuerdo con formulaciones patrón de la industria tanto para formulaciones que contengan caucho natural como para aquéllas que contengan caucho sintético. Los vulcanizados resultantes a ensayar se curan a 145°C durante 30 minutos

20 cuando se utiliza caucho natural y durante 50 minutos cuando se emplea un caucho sintético, caucho de estireno-butadieno en este ejemplo. En la evaluación del comportamiento de los nuevos negros de humo de la presente invención, se utilizan las siguientes formulaciones,

25 en las que las cantidades se especifican en partes en peso.

24.12.73.

421349

24.12.73.

421349



Ingrediente	Formulación para Caucho Natural	Formulación Núm. 1 para Caucho Sintético	Formulación Núm. 2 para Caucho Sintético
Polímero	100 (Caucho Natural)	100 (Estireno-Butadieno)	89,38 (Estireno-Butadieno)
Oxido de zinc	5	5	3
Azufre	2,5	2,0	1,75
Acido esteárico	3	1,5	2
Flexamine	-	-	-
Santocure (CBS)	-	-	1,4
Altax (MBTS)	0,6	2,0	-
Sundex 790	-	-	25,6
Wingstay 100	-	-	2
Sunproof Mejorado	-	-	2,5
Negro de Humo	50	50	75

- 30 -

421349



5 Con relación a la tabla anterior, Altax (MBTS) es el nombre comercial de R. T. Vanderbilt Company para un acelerador de disulfuro de mercaptobenzotiacilo. Flexamine es la designación comercial de un antioxidante vendido por U.S. Rubber Company. Santocure (CBS) es la designación comercial para 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. Wingstay 100 es el nombre comercial de un estabilizador que comprende una mezcla de diaril-p-fenilén diaminas vendido por Goodyear Tire and Rubber Company.

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

Ejemplo 6

25
24.12.73.

En un molino de rodillos convencional, se mezclan hasta formar una mezcla homogénea 100 partes en

421349



5 peso de caucho natural, 5 partes en peso de óxido de zinc, 3 partes en peso de ácido esteárico, 2,5 partes en peso de azufre, 0,6 partes en peso de disulfuro de mercaptobenzotiacilo (MBTS) y 50 partes en peso del negro de humo preparado de acuerdo con el Ejemplo 2. El compuesto resultante se cura subsiguientemente a 145°C durante un período de 30 minutos. Se hace referencia a esta formulación como la formulación de caucho natural ASTM. La determinación de las propiedades del vulcanizado da un valor de 49,3 para la viscosidad Mooney ML-4 a 121,1°C, una resistencia a la tracción de 261,5 kg/cm², un módulo del 300% de 200,4 kg/cm², un alargamiento de 400%, y una dureza Shore de 67.

Ejemplo 7

15 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 6 y utilizando en lugar del negro de humo empleado en el mismo 50 partes en peso del negro de humo del Ejemplo 3, se obtiene un compuesto de caucho que tiene un módulo del 300% de 180,4 kg/cm², una resistencia a la tracción de 288,9 kg/cm², un alargamiento de 463%, una dureza Shore A de 67,3, y una viscosidad Mooney ML-4 a 121,1°C de 41,6.

Ejemplo 8

25
24.12.73.

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 6 y empleando 50 partes en peso del negro de humo del

421349



Ejemplo 4 en sustitución del negro utilizado en el mismo, se prepara un vulcanizado. Los resultados encontrados para este vulcanizado incluyen una resistencia a la tracción de 288,4 kg/cm², un módulo del 300% de 175,8 kg/cm², un alargamiento de 467%, una dureza Shore A de 66,2, y una viscosidad Mooney ML-4' a 121,1°C de 40,6.

Ejemplo 9

De acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 6, se prepara un vulcanizado utilizando 50 partes en peso del negro de humo del Ejemplo 5. El análisis del vulcanizado revela un módulo del 300% de 189,2 kg/cm², una resistencia a la tracción de 307,8 kg/cm², un alargamiento de 488%, una dureza Shore A de 67,1, y una viscosidad Mooney ML-4' a 121,1°C de 43,9.

15

Ejemplo 10

100 partes en peso de un copolímero de 23,5 partes de estireno y 76,5 partes de butadieno, 5 partes en peso de óxido de zinc, 2 partes en peso de azufre, 1,5 partes en peso de ácido esteárico, 2 partes en peso de disulfuro de mercaptobenzotiacilo, y 50 partes en peso del negro de humo del Ejemplo 2, se mezclan en un mezclador de rodillos hasta formar una mezcla homogénea designada anteriormente en esta memoria como formulación Núm. 1 para caucho sintético. Esta formulación se conoce también como la formulación de caucho

25

24.12.73.



5 sintético patrón ASTM para la industria. Después del tiempo de vulcanización normal de 50 minutos, el vulcanizado se ensaya en lo referente a diversas propiedades físicas. Las determinaciones revelan una resistencia a la tracción de 314,2 kg/cm², un módulo del 300% de 228,5 kg/cm², un alargamiento de 410% y una dureza Shore A de 67.

Ejemplo 11

10 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 10 y utilizando en lugar del negro de humo empleado en el mismo un negro de humo como el preparado en el Ejemplo 3, se obtiene un vulcanizado de caucho sintético curado. Los resultados obtenidos con este vulcanizado muestran un módulo del 300% de 191,9 kg/cm², una resistencia a la tracción de 325,0 kg/cm², un alargamiento de 15 480%, una viscosidad Mooney ML-4' a 100°C de 83,9, y una dureza Shore A de 70.

Ejemplo 12

20 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 10, y utilizando en lugar del negro de humo empleado en el mismo un negro de humo como el preparado en el Ejemplo 4, se obtiene un vulcanizado de caucho curado. Los resultados obtenidos con este vulcanizado muestran un módulo del 300% de 184,3 kg/cm², una resistencia a la 25 tracción de 323,9 kg/cm², un alargamiento de 480%, una 24.12.73.

421349



viscosidad Mooney ML-4' a 100°C de 81,7 y una dureza Shore A de 69,2.

Ejemplo 13

5 Se produce un vulcanizado de caucho cura
do de acuerdo con el Ejemplo 10, con la excepción de
que, en lugar del negro de humo utilizado en el mismo,
se emplean ahora 50 partes en peso de negro de humo fa
bricado como se ha descrito en el Ejemplo 5. Las deter
minaciones efectuadas sobre este vulcanizado revelan una
10 viscosidad Mooney ML-4' de 86,9 a 100°C, una resisten
cia a la tracción de 318,5 kg/cm², un módulo del 300%
de 203,9 kg/cm², y un alargamiento de 456%.

Ejemplo 14

15 En este ejemplo, se utiliza para fines
de evaluación del caucho la formulación designada ante
riormente en esta memoria como formulación Núm. 2 para
caucho sintético. En particular, se mezclan en un mez
clador Banbury a 150 r.p.m., hasta formar una mezcla
homogénea, 89,38 partes en peso de un copolímero de
20 23,5 partes de estireno y 76,5 partes de butadieno, 35
partes en peso de caucho de cis-4-poli-butadieno, 25,6
partes en peso de Sundex 790, que es el nombre comer
cial de un plastificante vendido por Sun Oil Company,
3 partes en peso de óxido de zinc, 2,5 partes en peso
25 de Sunproof Mejorado que es el nombre comercial de un
24.12.73.

421349



antiozonizante vendido por Uniroyal Chemical Company, 2 partes en peso de Wingstay 100, que es el nombre comercial de un estabilizador que comprende una mezcla de diaril-p-fenilén diaminas vendido por Goodyear Tire and Rubber Company, 2 partes en peso de ácido esteárico, 1,75 partes en peso de azufre, 1,4 partes en peso de Santocure (CBS) y 75 partes en peso del negro de humo preparado como se muestra en el Ejemplo 1. Los resultados obtenidos sobre este vulcanizado curado durante 60 minutos, dan un valor para la viscosidad Mooney ML-4 a 100°C de 50, un Tostado Mooney T5/T10 de 18/19, una contracción por extrusión de 37,9%, una resistencia a la tracción de 189,8 kg/cm², un módulo del 300% de 91,4 kg/cm², un alargamiento de 460% y una dureza Shore de 60.

Ejemplo 15

Para fines de determinación de las evaluaciones de desgaste en carretera, se preparan vulcanizados de caucho de la formulación descrita anteriormente en esta memoria con todo detalle, utilizando cada uno de los negros preparados en los Ejemplos 1 a 5. Además de ello, como se ha mencionado en los procedimientos de ensayo para determinar las evaluaciones de desgaste en carretera, los resultados se expresan en la TABLA I siguiente con relación al negro de tipo ISAF patrón de

25
24.12.73.

421349



5 Cabot, al que se asigna arbitrariamente una evaluación de desgaste en carretera de 100 por ciento. Se incluyen también en la Tabla I para fines de comparación evaluaciones de desgaste en carretera correspondientes a un grupo amplio de negros de humo de grado para caucho fabricados y vendidos por Cabot Corporation bajo la denominación comercial de Vulcan.

24.12.73.

421349



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

Muestra de Negro de Humo	Tipo representativo de Negro de Humo	Area Superficial de Yodo, m ² /g	Evaluación de Desgaste en Carretera con Relación al Negro ISAF Patrón de Cabot, %
Ejemplo 1		129	105
Ejemplo 2		103	108
Ejemplo 3		74,6	100
Ejemplo 4		69,5	100
Ejemplo 5		78,6	102
Vulcan 3#	HAF	65	86
Vulcan 3H#	HAF-HS	70	93
Vulcan 5H#		80	98
Vulcan 6#	ISAF	98	100
Vulcan 6H#	ISAF-HS	104	102
Vulcan 9#	SAF	114	102
Vulcan 9H#	SAF-HS	118	103

24.12.73.

421349

421349



Se verá, por los datos presentados en la Tabla I anterior, que los negros de humo fabricados y vendidos convencionalmente por Cabot Corporation para uso en caucho como reforzadores, que llevan las designa-
5 ciones de nombre comercial comprendidas entre los negros de humo Vulcan 3 y Vulcan 9H, cubren el intervalo que va desde los negros de tipo HAF hasta los negros de tipo SAF de alta estructura. Como se muestra en la tabla, las evaluaciones de desgaste en carretera para estos ne-
10 gros reforzadores de caucho convencionalmente asequibles van desde un valor mínimo de 86% hasta un máximo de 103 por ciento. Se ha demostrado ahora en esta invención que los nuevos negros de la presente invención exhiben consistentemente evaluaciones de desgaste en ca-
15 rretera superiores cuando se comparan con el negro de humo disponible más próximo a ellos. La comparación se efectúa del modo más conveniente comparando las evaluaciones de desgaste en carretera correspondientes a un negro de la presente invención y a un negro convencio-
20 nal que tenga un área superficial de yodo similar.

Con objeto de presentar una comparación más conveniente del empleo de los negros de esta invención como negros para caucho con los negros de humo de grado para caucho convencionales producidos y vendidos
25 por Cabot Corporation, se presentan las dos tablas si-
24.12.73.



421349

guientes. En la TABLA II, se presenta para cada uno de los negros que se indican en la misma un resumen de las propiedades analíticas. Los datos acerca de las propiedades físicas más importantes atribuibles al empleo de cada uno de los negros tanto en formulaciones de caucho natural como de caucho sintético para la industria, se presentan en la TABLA III más adelante en esta memoria. Los datos concernientes a los negros de humo convencionales de calidad para caucho se publican y se distribuyen extensamente por Cabot Corporation, y se ha puesto énfasis particular en esta memoria en el Informe Técnico RG-130, titulado "Cabot Carbon Blacks in a Variety of Elastomers ("Negros de Humo Cabot en una Diversidad de Elastómeros"), publicado por Cabot Corporation en enero de 1970. En este informe técnico, en las páginas 4 y 6, se describen valores para las propiedades físicas de formulaciones de caucho natural y sintético (SBR) que contienen la totalidad de los negros de humo convencionalmente asequibles. Son estos datos los que se reproducen en la TABLA III para cada uno de los negros convencionales considerados aquí como negros testigo. Adicionalmente, se incluyen en las TABLAS II y III datos concernientes al Negro de Referencia para la Industria Núm. 3 (al que se hace referencia de aquí en adelante como IRB Núm. 3), debido a que este negro ha

25
24.12.73.

421349



5 sido el negro de referencia aceptado desde junio de
1970. Los datos concernientes al producto IRB Núm. 3
reproducidos más adelante en esta memoria se encuen-
tran en el Informe del Servicio Técnico TG-70-1, titu-
lado "Industry Reference Black No. 3" ("Negro de Refe-
10 rencia para la Industria Núm. 3"), escrito por Juengel
y O'Brien y publicado por Cabot Corporation en fecha 1
de abril de 1970. Finalmente, debe tenerse presente
que las propiedades analíticas y físicas de los negros
de la presente invención que se describen en las tablas
que siguen han sido expuestas en los ejemplos de esta
solicitud de patente.

24.12.73.

421349



TABLA II
Propiedades Analíticas de los Negros de Humo

Muestra de Negro de Humo	Area Superficial de Yodo, m ² /g	Area Superficial BET, m ² /g	Absorción de DBP, cc/100 g	Poder Colorante, % SRP	Factor de Color	Contribución al Color, %
Ejemplo 1	129	146	155	257	313,3	82
Ejemplo 2	103	118	164	242	316	77
Ejemplo 3	74,6	92	112	239	314	76
Ejemplo 4	69,5	90	108	237	316	75
Ejemplo 5	78,6	102	121	240	316	76
Vulcan 3#	65	82	102	203	284	71
Vulcan 3H#	70	90	122	205	291	70
Vulcan 5H#	80	101	130	225	304	74
Vulcan 6#	98	118	115	232	291	80
Vulcan 6H#	104	116	126	243	302	80
Vulcan 9#	114	142	114	250	300	83
Vulcan 9H#	118	124	135	231	286	81
IRB Núm. 3	67	82	100	208	285	73

Negros de Humo fabricados y vendidos por Cabot Corporation

24.12.73.

421349

421349



Por lo que se refiere a la TABLA II anterior, debe tenerse en cuenta que se ha realizado un intento para comparar los nuevos negros reforzadores de caucho de la presente invención con negros convencionalmente asequibles que sean lo más semejantes posible en todos los aspectos. Para seleccionar los negros testigo, de acuerdo con ello, se ha proporcionado un grupo representativo de negros asequibles fabricados y vendidos por Cabot Corporation bajo la denominación comercial de Vulcan, los cuales son semejantes por lo que se refiere a áreas superficiales de yodo. Esta enumeración de negros es suficientemente representativa para permitir una evaluación efectiva de los mismos en cuanto al reforzamiento de formulaciones de caucho natural y sintético como se demuestra en la TABLA III.

24.12.73.

421349



TABLA III
Propiedades Físicas de los Vulcanizados de Caucho Natural y Sintético

Muestra de Negro de Humo	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Formulación para Caucho Natural					IRB Núm. 3	
						3#	3H#	5H#	6#	6H#		9#
Tracción, Kg/cm ²	261,5	288,9	288,4	307,8	281,2	270,7	270,7	286,5	288,2	309,3	291,7	290,8
Módulo del 300%, Kg/cm ²	200,4	180,4	175,8	189,2	168,7	182,8	179,3	161,7	175,8	158,2	179,3	161,7
Alargamiento, %	400	463	467	488	470	460	480	530	490	530	510	495
Dureza Shore	67	67	66	67	65	67	67	66	67	66	68	67
Formulación Núm. 1 para Caucho Sintético												
Tracción, Kg/cm ²	314,2	325,0	323,9	318,5	284,7	277,7	284,7	298,8	291,7	330,4	316,4	298,8
Módulo del 300%, Kg/cm ²	228,5	191,9	184,3	203,9	172,2	196,8	193,3	179,3	193,3	182,8	196,8	172,7
Alargamiento, %	410	480	480	456	500	470	470	520	490	510	490	483
Dureza Shore	67	70	69	-	67	69	69	68	69	69	71	70
Formulación Núm. 2 para Caucho Sintético												
Tracción, Kg/cm ²	189,8	-	-	-	186,3	183,5	187,7	195,4	193,3	204,6	-	-
Módulo del 300%, Kg/cm ²	91,4	-	-	-	59,8	75,2	77,3	72,4	81,5	57,6	-	-
Alargamiento, %	460	-	-	-	650	600	580	590	570	630	-	-
Dureza Shore	60	-	-	-	51	53	53	55	57	56	-	-
Desgaste en carretera, % ISAF	105	108	100	100	102	93	98	100	102	102	103	-

Negros de Humo fabricados y vendidos por Cabot Corporation

421349

24.12.73.

421349



Un estudio de los datos presentados arriba revela que los nuevos negros de la presente invención son generalmente al menos tan efectivos como los negros convencionales de calidad para caucho por lo que se refiere al reforzamiento de vulcanizados de caucho natural y vulcanizados de caucho sintético. Además de ello, si bien las propiedades físicas importantes de resistencia a la tracción, módulo y alargamiento se mantienen en niveles equivalentes al obtenido con los negros de calidad para caucho convencionales, se observa también que otras características de comportamiento deseable de las composiciones de caucho de la presente invención se consiguen por la incorporación de los negros de humo de la presente invención. En un ejemplo específico de esta memoria, una comparación estricta del negro del Ejemplo 5 con un negro convencional Vulcan 5H revela que la resistencia a la tracción y el módulo de las composiciones de caucho que contienen los negros de esta invención son de hecho francamente superiores a las que se logran con el empleo de negros para caucho convencionales. Es sumamente importante, sin embargo, y se demuestra claramente por los datos contenidos en las TABLAS I y III, el hecho de que se consigue una notable mejora de las evaluaciones de desgaste en carretera de los materiales para bandas de rodadura por la utilización como reforza

24.12.73.

421349



dores de los negros de la presente invención en lugar de los negros de calidad para caucho convencionales.

Numerosos sistemas de vulcanización química se han encontrado útiles para promover la interacción del agente reforzador de negro de humo y el caucho natural o sintético en la práctica de la presente invención. Como ejemplos ilustrativos de los agentes de vulcanización química se pueden citar disulfuro de mercapto-
5 tobenzotiacilo (MBTS), N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida y disulfuro de tetrametiltiuram (TMED). Adicionalmente, para un gran número de finalidades, puede ser deseable mezclar las composiciones de caucho de la presente invención con otros aditivos convencionales para caucho. Ilustrativos de tales aditivos son otros mate-
10 riales 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 tales como sustancias
15 de mezcla; agentes vulcanizantes; aceleradores de la vulcanización; activadores de los aceleradores, agentes de curado al azufre; antioxidantes; retardadores; estabilizadores frente al calor; plastificantes, ablandadores o aceites extendedores tales como aceite mineral, resi-
20 nas, grasas, ceras, destilados de petróleo, aceites ve-

25
24.12.73.



421349

5 vegetales, p.ej. aceite de linaza y aceite de soja, pelar
gonato de butil cellosolve, adipato de di-n-hexilo, fos
fato de trioctilo, hidrocarburos clorados, éteres, ceto
nas, terpenos, goma trementina, colofonia, alquitrán de
pino, productos del alquitrán de hulla con inclusión de
alcohol-naftalenos y aromáticos polinucleares junto con
polímeros líquidos de dienos conjugados; etcétera. Será
evidente que composiciones que contienen tales otros
aditivos están comprendidas dentro del alcance de esta
10 invención.

15 Si bien la presente invención se ha des-
crito con respecto a ciertas realizaciones, no está li-
mitada a las mismas, y debe entenderse que se pueden
hacer variaciones y modificaciones de la misma que son
evidentes para los expertos en la técnica sin desviarse
del espíritu o alcance de la invención.

20 La presente solicitud que corresponde a
las presentadas en los Estados Unidos de América, el
2 de Abril de 1973, bajo el Nº 346.959 y el 2 de Abril
de 1973, bajo el Nº 346.979, se acoge a los beneficios
del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad
Industrial.

24.12.73.

421349



5

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 producto de negro de humo seleccionado

20

del grupo constituido por negros de humo de tipo de horno que se caracteriza por el hecho de tener un valor para la relación de factor de color dada por $[\text{color} + 0,6 (D_a)]$, en la que D_a es el diámetro aparente, de al menos 311 a 316, un valor para

25

la proporción de contribución al color dada por co-

4.3.74

- 48 -

129

1421349



5 lor a factor de color de al menos 0,75 a 0,82, un valor del pH de al menos 4, un área superficial de yudo de al menos 67 a aproximadamente 145 m²/g y un valor para el área superficial total BET menor de 160 m²/g, en la cual el producto de negro de humo está presente en cantidades comprendidas entre aproximadamente 10 y aproximadamente 250 partes en peso por cada 100 partes en peso de caucho.

10 2^a.- Un procedimiento como se ha definido en la reivindicación 1^a, en el que el producto de negro de humo de tipo de horno está presente en cantidades que van desde aproximadamente 20 a aproximadamente 100 partes en peso por cada 100 partes en peso de caucho.

15 3^a.- Un procedimiento como se ha definido en la reivindicación 1^a, en el que el producto de negro de humo está presente en cantidades que van desde aproximadamente 40 a aproximadamente 80 partes en peso por cada 100 partes en peso de caucho.

20 4^a.- Un procedimiento para preparar una composición de caucho.

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

25

Rey

421349



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

Madrid, 8 MAR. 1974

P.A. Oscar de Alburquerque
Per 1022

Arta

4.3.74
MCM

Rey