

422053



P-56,256

F.460/2/HL/JS

MEMORIA DESCRIPTIVA

CL. CL. CO8D

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por VEINTE años

a nombre de BASIC INCORPORATED

entidad norteamericana

establecida en 845 Hanna Building, Cleveland, Ohio 44115,
Estados Unidos de América

por: "UN METODO DE CURAR ELASTOMEROS QUE CONTIENEN HALOGENOS"

(Clase Internacional CO8d)

BAD ORIGINAL



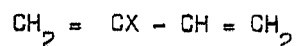
ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a nuevas codis-
persiones de pasta de mezclas de óxidos metálicos, y más particu-
larmente, a tales codispersiones en líquidos no acuosos que son
resistentes al agua.

10 Esta invención se refiere también a mejoras sin-
gulares imposibles de obtener hasta ahora en la elaboración de po-
límeros, logradas mediante el empleo de tal nueva codispersión de
pasta, y más particularmente, a la mejora en estabilidad al alma-
cenamiento en húmedo y en caliente de polímeros que contienen
halógenos y compuestos polímeros mezclados que contienen sílice.

15 Esta invención se refiere también a un procedi-
miento nuevo y mejorado para vulcanizar polímeros que contienen
halógeno mediante el uso de la codispersión de pasta arriba indi-
cada.

20 La invención de esta solicitud de patente está
relacionada en particular con polímeros que contienen halógenos
tales como los haloprenos que tienen la fórmula general



25 en la cual X representa halógeno. El halopreno más ampliamente
conocido y utilizado es cloropreno, en el que X en la fórmula arri-
ba indicada es cloro. Neopreno es el nombre genérico que se apli



ca a los polímeros de 2-cloro-1,3-butadieno (Cloropreno), y copolímeros de cloropreno con dienos de compuestos vinílicos (tales como acrilónitrilo, butadieno, isopreno, diclorobutadieno y estireno) en los cuales el cloropreno es el monómero predominante.

5 Los policloroprenos difieren notablemente de otros cauchos sintéticos y del caucho natural en la manera en que pueden vulcanizarse. Con la mayoría de los tipos de cloroprenos, se pueden obtener vulcanizados satisfactorios por incorporación de ciertos óxidos metálicos en el polímero plástico y
10 calentamiento para efectuar la vulcanización. Se recomienda el empleo de óxido de magnesio, óxido de zinc, y en ciertas aplicaciones litargirio. A menudo se utilizan ciertos aceleradores orgánicos en conjunción con los óxidos metálicos que aumentan la velocidad de curado y mejoran las propiedades de los productos curados. Con algunos tipos de policloropreno, tales como los tipos
15 de Neopreno W, los óxidos metálicos actúan lentamente y no producen un estado de curado alto ni aun después de largos períodos de calentamiento. Con los policloroprenos de este tipo, son necesarios aceleradores para un curado satisfactorio. Entre los
20 aceleradores que se han utilizado se encuentran catequina, "Permalux" (la sal de di-ortotolil-guanidina del borato de di-catequina), hexametilentetramina, y tioureas sustituidas con alcoholito tales como etilentiourea (conocida como "NA-22"). Estos aceleradores, que son de utilización general hoy en día, producen un estado
25 de curado más intenso, lo que se evidencia por un mayor mó-



dulo, etc.

Estos aceleradores presentan, sin embargo, un gran número de desventajas que limitan considerablemente su utilización. Así, algunos son "prevulcanizadores", esto es, son tan activos a temperaturas relativamente bajas que el policloropreno presenta tendencia a ser intratable debido a un curado prematuro durante la elaboración. La presencia del prevulcanizado es sumamente acusada en el caso de policloroprenos que se producen en presencia de mercaptanos alifáticos.

El agente de curado más popular y más ampliamente utilizado para neopreno es la combinación de óxido de magnesio y óxido de zinc. La razón de la mayor eficacia del óxido de magnesio y el óxido de zinc en combinación no se conoce totalmente. El óxido de zinc es deseable como agente de curado único para acelerar la velocidad de curado, produciendo lo que se conoce como "curado plano". Sin embargo, el producto obtenido de esta manera se describe como "prevulcanizado".

Por el contrario, el óxido de magnesio es deseable como agente de curado único para producir materiales de neopreno con alto módulo y para retardar los efectos de la velocidad de curado acelerada del óxido de zinc. Sin embargo, el óxido de magnesio solo produce un curado lento y no produce "curado plano". La combinación de los dos óxidos metálicos supera las deficiencias de cualquiera de los dos utilizado aisladamente. Se ha sugerido que el óxido de magnesio actúa como agente de barri-



mentará prevulcanizado en el interior del mezclador.

El óxido de magnesio y el óxido de zinc se han
añadido habitualmente al comienzo de los ciclos de mezclado de
caucho de neopreno en forma de polvos secos. Tal procedimiento
5 de mezclado de polvo seco requiere equipo, mano de obra, y tiem-
po para masticación, formación de bandas y mezclado, con tenden-
cias acusadas a la adherencia y aglutinación a los rodillos del
mezclador y a los rotores de Banbury. Este procedimiento es
sustancialmente el mismo tanto si los ingredientes se incorporan
10 a la mezcla de uno en uno como si se incorporan varios al mismo
tiempo, en especial cuando los dos óxidos metálicos se añaden
después de la aglomeración o la formación de bandas, pero antes
de la adición del pigmento. De acuerdo con ello, la necesidad
de mezclar a fondo óxido de magnesio con el neopreno y después
15 de ello, en una operación de mezclado independiente, añadir óxi-
do de zinc a la mezcla anterior hace aumentar apreciablemente el
coste del procedimiento de mezclado. El coste de tal mezclado
se acrecienta adicionalmente debido a que el mezclado del óxido
de magnesio con el neopreno eleva la temperatura de la mezcla,
20 especialmente cuando está presente un pigmento tal como negro de
humo, y la mezcla tiene que ser enfriada antes de la adición del
óxido de zinc si se quiere reducir al mínimo el prevulcanizado.
Adicionalmente, en el mezclado pigmentado en Banbury en el que
los óxidos de magnesio y de zinc se añaden juntos al comienzo de
25 la operación de mezclado, con frecuencia se observan fuertes ten



a sedimentarse en el seno del aceite crea problemas adicionales de manipulación. Se acepta también en general que las formas pre dispersadas de óxido de magnesio dan lugar a una disminución indeseada en el módulo de los artículos de neopreno vulcanizados.

5 Tanto el polvo de óxido de zinc como el de óxido de magnesio presentan graves problemas de mezclado que dan en muchos casos como resultado motas blancas de partículas de óxido metálico no dispersadas en el artículo de neopreno vulcanizado final.

10 Es bien sabido que la presencia de trazas aisladas de polvo de óxido de zinc que hayan quedado en el mezclador procedentes de una carga anterior da lugar en muchos casos a la prevulcanización de cargas subsiguientes. El óxido de zinc mezclado en forma inadecuada puede ser causa también de fallos eléctricos de composiciones vulcanizadas para hilos y cables, y puede ocasionar la rotura por tracción de composiciones vulcanizadas en forma de hebras delgadas.

15 El grado en que se aproxime la dispersión del óxido de zinc a su completamiento es crítico también para obtener una deformación permanente satisfactoria (baja) por compresión y un envejecimiento térmico satisfactorio del vulcanizado curado final. El mejor modo de determinar la calidad del envejecimiento térmico está basado en la retención del alargamiento después de dicho envejecimiento térmico. Usualmente es necesario añadir
25 el óxido de zinc en una segunda etapa de mezclado en Banbury con



el fin de conseguir dispersiones satisfactorias. Es difícil dispersar perfectamente el óxido de zinc cuando se añade éste al final de un mezclado en Banbury en un solo paso.

5 Hasta ahora, con los agentes convencionales de vulcanizado a base de óxidos metálicos, se ha aceptado por regla general el hecho de que la estabilidad al almacenamiento de los neoprenos convencionales, tanto del material polímero bruto como del material mezclado ya preparado, es deficiente, en especial cuando aquéllos se almacenan en condiciones húmedas en caliente, 10 lo cual da como resultado frecuentemente la inutilización completa del material debido a la prevulcanización. La estabilidad al almacenamiento húmedo en caliente se considera en general como la dificultad más grave en la elaboración del neopreno, constituyendo otra seria dificultad en dicha elaboración la estabilidad 15 al almacenamiento en caliente y en seco.

Normalmente, en el mezclado del neopreno se utilizan 4 partes de óxido de magnesio y 5 partes de óxido de zinc por cada 100 partes de caucho para el balance óptimo de la seguridad del procedimiento y de la calidad del producto vulcanizado, 20 en especial de la resistencia al calor y la deformación permanente por compresión. Si se reducen los niveles de óxido de zinc, o se aumentan los niveles de óxido de magnesio, habitualmente empeoran las cualidades del producto vulcanizado en lo que se refiere a curado térmico y deformación permanente por compresión. De acuerdo con ello, la relación de 4 partes de óxido de magnesio y 25



5 partes de óxido de zinc por cada 100 partes de caucho se ha empleado con carácter prácticamente constante, ya que fué adopta da por vez primera al principio de la década de 1930 a 1940.

Los materiales de neopreno mezclados que contie
5 nen óxido de magnesio y óxido de zinc han aumentado histórica- mente en viscosidad Mooney durante el almacenamiento antes de la vulcanización. Esto es indeseable, dado que los materiales que aumentan en viscosidad tienden a prevulcanizarse fácilmente durante la extrusión o la laminación.

10

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

Estos y otros problemas se han resuelto propor- cionando una nueva codispersión de pasta resistente al agua que comprende una mezcla de óxido de magnesio y óxido de zinc de tama
15 ño de partícula fino, un vehículo líquido, y un agente tensioac- tivo. Estas codispersiones de pasta se pueden utilizar en los procedimientos para la vulcanización de polímeros que contienen halógenos, y proporcionan un grado de seguridad en la elaboración y estabilidad al almacenamiento en condiciones húmedas y calien-
20 tes que no ha podido ser alcanzado hasta ahora. Los policloro- prenos vulcanizados obtenidos con el empleo de las codispersiones de esta invención exhiben tiempos de prevulcanización que son ma yores que los obtenidos normalmente y mayores incluso que los obtenidos cuando el polímero halogenado contiene óxido de magne-
25 sio y no contiene cantidad alguna de óxido de zinc. Las codisper



siones de pasta proporcionan esta seguridad en la elaboración, en la manipulación y en el almacenamiento con tiempos de vulcanizado prácticos. Así, un polímero halogenado sin vulcanizar que contiene las codispersiones de pasta de esta invención, se vulcaniza fácilmente a temperaturas elevadas cuando se desea, incluso después del almacenamiento prolongado en depósito. De este modo es posible elaborar el neoprano como un polímero SBR simple.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

Las codispersiones de pasta de esta invención comprenden una mezcla de óxido de magnesio y óxido de zinc de tamaño de partícula fino, un vehículo líquido y un agente tensioactivo. Por regla general, la codispersión contendrá una concentración elevada de los óxidos, a saber, comprendida entre aproximadamente 50 y aproximadamente 80% en peso. La cantidad de óxido de magnesio en la codispersión de pasta puede variar desde aproximadamente 30 a 80 partes, mientras que la cantidad de óxido de zinc puede variar desde aproximadamente 10 a 60 partes. Se ha encontrado que se puede utilizar cualquier tipo de óxido de magnesio y óxido de zinc en la preparación de las codispersiones de pasta de esta invención, aunque puede ser necesario en algunos casos reducir el tamaño de partícula del material de óxido antes de la formación de la pasta.

Las codispersiones de pasta de la invención se preparan con introducción del óxido de magnesio y el óxido de zinc



en un mezclador junto con el vehículo líquido y el agente tensioactivo. El óxido, como se ha mencionado arriba, se puede encontrar en un estado de división suficientemente fina como resultado de la elaboración normal del material, o bien se puede

5 triturar primeramente en un molino hasta alcanzar un estado fino. Por ejemplo, el óxido de magnesio procedente del agua del mar se encuentra normalmente en una forma finamente dividida, que tiene un tamaño de partícula comprendido dentro del intervalo que va desde aproximadamente 0,02 a aproximadamente 1 micra.

10 El óxido de zinc, por el contrario, debería reducirse a un tamaño de partícula fino por trituración, por ejemplo, en un molino de bolas, hasta alcanzar un tamaño de partícula medio de aproximadamente 1 micra. Hablando en términos generales, es deseable tener un tamaño de partícula tan fino como sea posible para el material sólido, aun cuando se obtienen resultados satisfactorios

15 con un tamaño de partícula medio que alcanza hasta aproximadamente 10 micras. Un intervalo de tamaños preferido está comprendido entre 0,02 y aproximadamente 2 micras.

A continuación del mezclado, el material en polvo

20 ~~discreto~~ junto con el vehículo y el agente tensioactivo añadidos al mismo se hace pasar a través de un molino coloidal. En el molino coloidal, la mezcla granular capaz de fluir se convierte en una pasta. Esto se consigue de un modo prácticamente instantáneo con un tiempo de retención menor de unos cuantos segundos.

25



1974

Pueden emplearse ajustes de separación convencionales y velocidades convencionales para el molino coloidal. Es aceptable el empleo de un ajuste de separación dentro del intervalo de 0,508 a aproximadamente 2,032 mm, siendo preferido un ajuste de separación comprendido dentro del intervalo que va desde 0,254 mm a 0,635 mm. Se utilizan velocidades convencionales para el molino coloidal, las cuales están comprendidas dentro del intervalo que va desde 1000 a 20,000 rpm.

En la presente invención, la concentración de partículas sólidas en la mezcla introducida en el mezclador es, de propio intento, elevada, de tal manera que después del mezclado la mezcla siga siendo un producto granular capaz de fluir. El aspecto sorprendente es que esta mezcla granular se puede convertir después en una pasta blanda cohesiva, sustancialmente de un modo instantáneo, por paso a través del molino coloidal.

Las proporciones reales de material sólido, vehículo y agente tensioactivo deben determinarse para cada dispersión. Las proporciones variarán dependiendo del tipo de vehículo, del tipo del agente tensioactivo, y del tamaño de partícula de los materiales. En particular, la cantidad de vehículo y de agente tensioactivo debería ser insuficiente para formar una fase líquida continua en la premezcla, pero debe ser suficiente para que durante el paso a través del molino coloidal se produzca la conversión en pasta.

El mezclado inicial del material pulverizado, el



agente tensioactivo y el vehículo líquido se puede llevar a cabo en diversos tipos de mezcladores, tales como mezcladores de tipo de turbina, mezcladores de doble rotor, mezcladores de doble camisa, mezcladores de cinta, mezcladores-trituradores, mezcladores de alta velocidad de rotor simple y múltiple, y mezcladores-amasadores. Se obtienen resultados particularmente efectivos en un mezclador de rotor simple tal como el mezclador Lodige, fabricado por Littleford Brothers, Cincinnati, Ohio, en el cual el mezclado primario se realiza mediante hojas de paleta múltiples dispuestas en un eje horizontal que funciona a una velocidad de aproximadamente 155 rpm. El mezclado secundario puede realizarse por medio de pequeñas hojas "cortadoras" en el mezclador. La ventaja de este mezclador es la velocidad con la que se realiza el mezclado, con lo cual se reduce la probabilidad de hidratación del óxido de magnesio sensible al agua.

El vehículo líquido empleado puede ser cualquier líquido no acuoso convencional utilizado en la preparación de mezclas de polímeros. El vehículo puede estar constituido por aceites, ácidos y alcoholes orgánicos y sus ésteres, o resinas y polímeros. Ejemplos de aceites útiles incluyen aceites minerales, aceites vegetales, aceites animales, aceites sintéticos y aceites de petróleo tales como los aceites parafínicos, nafténicos y aromáticos. Ejemplos de los aceites vegetales que se pueden utilizar incluyen aceite de ricino, aceite de linaza, aceite de soja, aceite de colza, etc. Los alcoholes, ácidos y ésteres de



los mismos se ilustran por el propilenglicol, polietilenglicol, oleato de butilo, ftalato de dibutilo, ftalato de dioctilo, fosfato de tricresilo, sebacato de dioctilo.

5 Aun cuando el vehículo puede tener una viscosidad relativamente alta y un punto de ebullición también relativamente alto a fin de reducir al mínimo la volatilidad debido a la generación de calor en el molino coloidal, el empleo de vehículos de viscosidad baja está dentro del alcance de esta invención. Un vehículo que tenga una viscosidad relativamente alta, 10 comprendida por ejemplo dentro del intervalo de 1000 a 6000 Segundos Saybolt Universal a 37,8°C, preferiblemente aproximadamente 2000 Segundos Saybolt Universal, tiene también la ventaja de proporcionar una dispersión que tenga una consistencia de pasta óptima y una volatilidad mínima durante las etapas subsiguientes 15 de mezclado y vulcanización del polímero. En el caso del mezclado del polímero, esto impide una porosidad indebida del polímero producido. Asimismo, es verosímil que un vehículo de viscosidad elevada exhiba más compatibilidad con el polímero. Un vehículo de aceite mineral nafténico muy adecuado es Sunthene Núm. 4240, 20 de Sunoco (marca comercial), que tiene una viscosidad de aproximadamente 2206 Segundos Saybolt Universal (SSU) a 37,8°C. Sunthene 5600 (de 5000 SSU) y Sundex 790, de Sunoco son otros ejemplos de aceites minerales útiles. Otros vehículos líquidos de peso molecular elevado útiles incluyen propilenglicol y poli- 25 etilenglicol (de peso molecular preferido superior a 1500). Acei



tes de baja viscosidad adecuados que se pueden emplear son
Sunthene 415 (un aceite nafténico ligero, marca comercial de Sunco)
que tiene una viscosidad a 37,8°C de aproximadamente 155 SSU,
y Sunpar Núm. 107 (un aceite parafínico ligero, marca comercial de
5 Sunoco) que tiene una viscosidad a 37,8°C de aproximadamente 72,5
SSU. Con tales aceites relativamente ligeros, puede ser deseable
un ajuste de separación correspondientemente más pequeño en el mo
lino coloidal. Otros vehículos de viscosidad baja que pueden em
plearse son keroseno, los hidrocarburos clorados tales como
10 1,1,1-tricloroetileno, y otros hidrocarburos halogenados.

Son propiedades deseables del vehículo la resis
tencia a los cambios físicos y químicos con el calor, y la compa
tibilidad con los sólidos constituidos por partículas y con la
utilidad a que se destinan, esto es, el mezclado con un compues
15 to polímero. Puede ser deseable también una buena untuosidad pa
ra las etapas subsiguientes de mezclado y elaboración. Se pre
fieren los aceites minerales nafténicos, aromáticos o parafíni
cos a los aceites vegetales, ya que los últimos, por regla gene
ral, no se consideran estables al calor, o estables durante el al
20 macenamiento. Se prefieren vehículos no higroscópicos en el mez
clado del neopreno para reducir la posibilidad de ionización de
cualquier cantidad de cloruro de hidrógeno que pueda estar pre
sente.

La cantidad de vehículo utilizada en la codisper
25 sión de pasta de esta invención puede variar dependiendo de las



características físicas de los ingredientes sólidos. Por regla general, se incluyen hasta aproximadamente 15 ó 60 partes de vehículo líquido, y preferiblemente se utilizan entre 20 y 35 partes del vehículo.

5 Las codispersiones de pasta de esta invención contienen, además de los óxidos metálicos y del vehículo líquido, una pequeña cantidad de un agente tensioactivo, aun cuando ésta puede variar dependiendo del contenido de óxido y del vehículo utilizado en la preparación de la codispersión. Para un ma
10 terial de tamaño de partícula fino, una cantidad preferida es de aproximadamente 2 a 5%, mientras que para materiales más gruesos o más densos puede ser útil aproximadamente 1 a 2% del agente tensioactivo, aun cuando para la mayoría de los fines será satis
15 factorio un 5%. Puede ser posible en algunos casos obtener dispersiones de pasta con ciertos vehículos sin el agente tensioactivo cuando la concentración de óxidos es baja, esto es, inferior a aproximadamente 65%

Los agentes tensioactivos adecuados que se pueden emplear en las codispersiones de esta invención son agentes
20 tensioactivos bien conocidos en la técnica. Por regla general, tales agentes deben ser solubles o dispersables en aceite, teniendo una cadena hidrocarbonada que contenga desde aproximadamente 2 a aproximadamente 75 átomos de carbono. Las cadenas hidrocarb
25 onadas más largas, tales como aquéllas que contienen al menos nueve átomos de carbono, son más generalmente solubles en aceite.



Los agentes tensioactivos deben contener también grupos polares tales como grupos hidroxilo o carboxilo que impartan propiedades tensioactivas. Para el mezclado subsiguiente del polímero, son útiles los materiales monoglicéridos que tienen grupos hidroxilo en su composición, ya que estos grupos hidroxilo no afectan desfavorablemente al producto polímero.

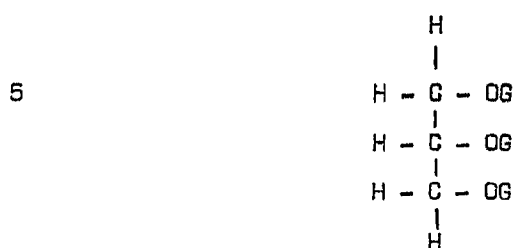
Los agentes tensioactivos que se consideran útiles en las pastas de la invención pueden ser agentes iónicos o no iónicos. Ejemplos de los tipos de agentes que son útiles incluyen ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos de sorbitán, alcoholes grasos, mono- y diglicéridos, ácidos, glicoles y ésteres de polioxietileno, alcohol-aril-sulfonatos, sales metálicas de sulfonatos de petróleo, aminas y amidas orgánicas, etc.

Ejemplos más específicos de agentes tensioactivos que se pueden utilizar incluyen ácido acético, ácido propiónico, ácido esteárico, ácido iso-esteárico, ácido oleico, ácido nafténico, ácido salicílico, ácido sebácico, estearato de lauril-amina, mono-oleato de sorbitán, trioleato de sorbitán, tetraestearato de pentaeritrita, ftalato de dioctilo, sulfonato sódico de petróleo, oleil-amina, diamil-amina, mono-ricinoleato de glicerilo, mono-ricinoleato de polietilenglicol, alcohol nonílico, tetradecano-amida, ácido decilnaftalensulfónico, ácido tridecylbencenosulfínico, didodecylbencenosulfonato sódico y heptylbencenosulfonato de amonio.

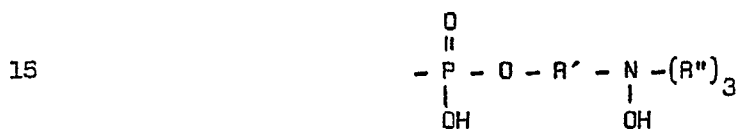
Son también útiles como agentes tensioactivos los



fosfátidos, en especial aquéllos que tienen la fórmula siguiente:



10 en la cual G se selecciona de la clase constituida por radicales acilo grasos, radicales que contienen fósforo que tienen la agrupación estructural



y radicales que contienen fósforo que tienen la agrupación estructural



25 en las cuales R' es un radical alcohileno inferior que tiene desde 1 hasta aproximadamente 10 átomos de carbono y R'' es un radical alcohilo inferior que tiene desde 1 a 4 átomos de carbono, y siendo al menos uno, pero no más de dos de los radicales G dicho radi-



cal que contiene fósforo. Los radicales acilo grasos son, en su mayor parte, los derivados de ácidos grasos que tienen de 8 a 30 átomos de carbono en los radicales grasos, p.ej., ácido octanoico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido palmítico, ácido mirístico, y ácido oleosteárico. Son radicales especialmente deseables aquéllos que se derivan de compuestos grasos comerciales tales como aceite de semilla de soja, aceite de semilla de algodón, y aceite de semilla de ricino.

La lecitina de semilla de soja es el fosfatido más deseable, tanto desde un punto de vista comercial como desde un punto de vista económico. La lecitina de semilla de soja se describe en detalle en la Enciclopedia de Tecnología Química, de Kirk y Othmer, vol. 8, páginas 309 a 326 de la edición inglesa (1952).

Aun cuando las codispersiones arriba descritas son útiles por sí mismas, son no obstante susceptibles de mejoramiento por incorporación de agentes modificadores que imparten propiedades deseadas para diversas aplicaciones específicas. Por ejemplo, son deseables agentes estabilizadores que actúan mejorando la estabilidad de la codispersión contra el deterioro debido a la temperatura, presión, oxidación del aceite mineral, y otras condiciones ambientales perjudiciales. Entre tales materiales se incluyen ceras, jabones metálicos, y arcilla. La cantidad de tal agente modificador incluida en la codispersión puede variar dependiendo del agente particular y de las propiedades de

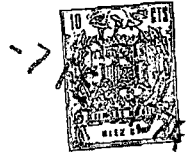


seadas. Por regla general, se utiliza en las codispersiones hasta aproximadamente 25% del agente modificador.

Se pueden utilizar también ceras como agentes modificadores en las codispersiones de esta invención, y éstas pueden ser ceras minerales, ceras vegetales, ceras animales o ceras sintéticas. Ejemplos de ceras minerales incluyen la parafina, y las ceras microcristalinas, microcristalinas oxidadas, y de montana. Ejemplos de ceras vegetales incluyen las ceras de ricino, de carnauba, de esparto, de lino, de caña de azúcar, y la candelilla. La cera de abejas es un ejemplo de una cera animal.

Los jabones metálicos son también útiles como agentes modificadores en las codispersiones de esta invención. Estos agentes son las sales de metales pesados tales como zinc, plomo, aluminio y magnesio, con ácidos grasos superiores tales como los ácidos oleico, esteárico, palmítico, erúcido y láurico. Los jabones metálicos y las ceras se pueden incorporar a la codispersión en cantidades de hasta aproximadamente 25%, y se comportan como agentes espesantes.

El ingrediente de arcilla de la codispersión puede ser una cualquiera de diversas arcillas tales como, por ejemplo, caolinita, anauxita, attapulgita, nákrita, caolín, o bentonita. Por razón de su disponibilidad comercial, bajo coste, y facilidad de emulsificación, usualmente se prefiere la bentonita. Se han empleado en la invención formas en polvo y granulares de la arcilla. Estas arcillas se utilizan en la codispersión como



agentes espesantes y pueden, de hecho, actuar como parte del medio de dispersión.

Como se ha mencionado arriba, es posible incorporar otros agentes en las codispersiones de pasta que puedan ser
5 deseados dependiendo de la utilización final particular de la pasta. Por ejemplo, cuando las codispersiones de pasta han de incorporarse a polímeros vulcanizables o curables con el fin de efectuar una vulcanización por el óxido metálico, y se desea una velocidad de vulcanización más rápida que la que se puede alcanzar
10 por el empleo aislado de los óxidos metálicos, se pueden incorporar a las pastas los aceleradores orgánicos empleados corrientemente. Tales aceleradores orgánicos son bien conocidos en la técnica e incluyen, por ejemplo, catequina, hexametilentetramina, y tioureas cíclicas, tales como las descritas en la Patente de
15 los EE.UU. 2,544,746. Un ejemplo de una tiourea cíclica comercialmente asequible que se utiliza con frecuencia es la etilentiourea, que se puede adquirir bajo la designación comercial
NA-22 de E.I. DuPont de Nemours & Company.

Al igual que muchos de los aceleradores que se
20 utilizan comercialmente, NA-22 es un polvo fino, y cuando se realizan intentos para incorporar este polvo en el material polimérico se produce un desprendimiento considerable de polvo fino, lo que representa un grave problema para la salud y un riesgo así mismo grave en relación con la seguridad. Además, las pérdidas debidas a escapes a la atmósfera durante la elaboración contribuyen
25



a aumentar el coste. Por consiguiente, esta invención considera la incorporación de aceleradores tales como NA-22 a las codispersiones de la invención antes de mezclar con el material polimérico. Esto se logra añadiendo el acelerador a la mezcla de polvo en el aparato de mezclado inicial. Pueden incluirse diversas cantidades de acelerador dependiendo de la utilización final de la pasta, y si se presentan dificultades como resultado del contenido aumentado de sólidos en la mezcla de pasta, las cantidades de óxido de magnesio u óxido de zinc en la pasta se pueden reducir correspondientemente.

Un molino coloidal preferido que puede emplearse es el molino coloidal Premier de tipo de pasta, aunque para los fines de la presente solicitud de patente el término "molino coloidal" incluye cualquier molino de disco o cono de alta velocidad tal como el de Morehouse, o cualquier molino de desgaste por rozamiento de disco, tal como el fabricado por Bauer o Sprout-Waldron, o el Molino Burstone. Preferiblemente, el molino estará equipado con una superficie de muela abrasiva dura, o una superficie abrasiva artificial tal como de carburo de silicio o de óxido de aluminio, a fin de proporcionar una acción intensa de molienda durante su funcionamiento. Como se ha indicado previamente, el molino tiene preferiblemente una abertura de separación comprendida entre aproximadamente 25,4 micras y aproximadamente 635 micras. La separación mayor hace aumentar la capacidad de producción del molino coloidal, pero la conversión puede ser errática para valo



res demasiado grandes de la separación. Separaciones pequeñas ocasionan la rotura de la muela. Una separación óptima depende de los materiales empleados, pero se ha encontrado que 508 micras proporcionan 100% de conversión con una capacidad de producción muy próxima a la máxima. Con el empleo de un vehículo muy fluido, tal como Sunthene Núm. 415, ó Sunpar Núm. 107 y un tamaño de partícula muy fino, se puede emplear un ajuste de separación tan pequeño como 7,6 micras.

Los ejemplos que siguen ilustran los procedimientos de la invención, los productos obtenidos por dichos procedimientos, y las mejoras con respecto a la técnica anterior. A no ser que se indique otra cosa, todas las partes y los porcentajes están expresados en peso. Los números de adsorción de yodo que se dan a continuación se definen como los miliequivalentes de yodo adsorbidos por 100 gramos de óxido de magnesio. El número de yodo se mide de acuerdo con el procedimiento descrito por W.H. Deis y otros en "Magnesium Oxides in Elastomers" (Óxidos de Magnesio en Elastómeros), Rubber World, septiembre de 1964, pág. 64.

20

PREPARACION DE CODISPERSIONES DE PASTA

EJEMPLO 1

Se prepara una mezcla utilizando la formulación siguiente:

	<u>Partes en Peso</u>	
25	Polvo de óxido de magnesio (de 98% de pureza, con Núm. de Adsorción de Yodo de aproximadamente 135)	40

29.1.74



EJEMPLO 1 (Continuación)

		<u>Partes en Peso</u>
5	Oxido de zinc (Polvo que tiene un área superficial de aproximadamente 4 m ² /g, que puede adquirirse de New Jersey Zinc Company bajo la designación XX4)	35
	Mono-oleato de sorbitán	1
	Cera micro-cristalina (Punto de reblandecimiento 82 a 88°C)	3
10	Aceite mineral (Sunthene 4240, de Sunoco, que tiene una viscosidad Saybolt Universal de aproximadamente 2206 segundos a 37,8°C)	21

La mezcla anterior, que es un polvo seco después de mezclarla en un mezclador con cubas intercambiables, se lleva como alimentación a un molino coloidal Premier que tiene un ajuste de separación de 76,2 micras. Se produce en el molino una pasta fluida coherente a una temperatura de salida de aproximadamente 150°C. Esta pasta caliente, una vez enfriada, es consistente pero no pegajosa. Se extruye, se corta en piezas de longitud adecuada, y se empaqueta.

Esta pasta exhibe una untuosidad y una movilidad de partícula excelentes. La dispersión de pasta es también muy estable al almacenamiento y resiste los efectos de los cambios de temperatura, humedad y tiempo.

EJEMPLOS 2 a 7

Estos ejemplos ilustran la preparación de dispersiones de pasta de la invención que contienen cantidades variables



de óxido de magnesio y óxido de zinc. El procedimiento utilizado para la preparación de las pastas es el mismo que se ha descrito en el Ejemplo 1. Las formulaciones utilizadas en la preparación de las pastas de estos ejemplos son como sigue:

5

<u>Ejemplo Núm.:</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
	<u>(Partes en Peso)</u>					
Oxido de magnesio del Ejemplo 1	45	47	50	52	55	60
Polvo de óxido de zinc del Ejemplo 1	24,9	22,9	19,9	17,9	14,9	9,9
10 Protox 169 (un polvo de óxido de zinc tratado superficialmente, que puede adquirirse de la New Jersey Zinc Co. y que tiene un área superficial de partícula de aproximadamente 10 m ² /g)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
15 Trioleato de sorbitán	1	1	1	1	1	1
Cera micro-cristalina (de punto de reblandecimiento 82 a 88°C)	4	4	4	4	4	4
Aceite mineral del Ejemplo 1	25	25	25	25	25	25

20

EJEMPLO 8

Se prepara una mezcla utilizando la formulación siguiente:

25



Porcentaje en Peso

	Oxido de magnesio (de 98% de pureza, Núm. de adsorción de yodo de aproximadamente 135).	40
5	Oxido de zinc (en polvo, con un área superficial de aproximadamente 4 m ² /g, que puede adquirirse de New Jersey Zinc Company bajo la de signación XX4)	35
	Acido esteárico	1
	Cera micro-cristalina (punto de re- blandecimiento, 82 a 88°C)	4
10	Aceite mineral (Sunthane 4240 de Sung co, que tiene una viscosidad Saybolt Universal de aproximadamente 2206 se gundos a 37,8°C)	20

Se obtiene una dispersión de pasta tratando la mezcla en polvo arriba indicada de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.

EJEMPLO 9

Se prepara una codispersión de pasta a partir de la formulación siguiente, de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1.

Porcentaje en Peso

	Polvo de óxido de magnesio (pureza 98%, Núm. de yodo de aproximadamente 100)	50
	Polvo de óxido de zinc del Ejemplo 1	19,9
25	Protox 169	0,1



EJEMPLO 9 (Continuación)

	<u>Porcentaje en Peso</u>
Trioleato de sorbitán	1,0
Cera de ricino	4,0
Aceite mineral del Ejemplo 1	25

5

EJEMPLO 10

Se prepara una codispersión de pasta que contiene un acelerador orgánico, a partir de la formulación siguiente de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1:

10

	<u>Porcentaje en Peso</u>
Oxido de magnesio del Ejemplo 1	47
Polvo de óxido de zinc del Ejemplo 1	20
NA-22	3
15 Trioleato de sorbitán	1,0
Cera de ricino	4,0
Aceite mineral del Ejemplo 1	25

20

Las ventajas de las codispersiones de pasta de la invención son muchas. Una ventaja o mejora importante es la reducción, si no la eliminación, de las dificultades de almacenamiento en húmedo y en caliente de los materiales de neopreno mezclados, en especial de aquéllos que contienen pigmentos de sílice. Las codispersiones de pasta resistentes a la inmersión en agua de la invención, eliminan las dificultades de hidratación del óxido de magnesio.

25



Las codispersiones de pasta de esta invención minimizan notablemente, o eliminan totalmente: las dificultades de mezclado del polvo de óxido de zinc y el fallo eléctrico resultante en los productos de hilos y cables que con frecuencia es consecuencia de un mezclado deficiente; la rotura por tracción de los productos de fibra cortada; la prevulcanización debida a trazas aisladas de óxido de zinc en polvo o deficientemente dispersado; y las manchas blancas de feo aspecto debidas a óxido de zinc deficientemente dispersado en los artículos de neopreno vulcanizados (curados) acabados.

La obtención de una carga elevada de óxido metálico en una dispersión de pasta, comparada con las dispersiones convencionales, significa que hay menos dilución del producto en el cual se mezcla la dispersión. Adicionalmente, las dispersiones tienen un mayor grado de actividad, debido probablemente a un aumento en el área superficial disponible del sólido producido por desaglomeración y una cierta trituración de las partículas sólidas, y debido también al hecho de que cada partícula está cubierta por una película más delgada de vehículo. A este respecto, se ha encontrado que una mezcla de óxido de magnesio y óxido de zinc dispersada de acuerdo con el método de esta solicitud de patente, posee una actividad mucho mayor en un polímero que la misma mezcla de óxidos mezclada directamente en el polímero. Un óxido de magnesio de coste bajo, y de Número de Adsorción de Yodo menor, puede proporcionar al caucho una actividad de resisten



17 FEB. 1974

cia al prevulcanizado equivalente a la obtenida a partir de un polvo seco, de coste elevado, de Número de Yodo mucho mayor. De la carga mayor resultan ciertas economías adicionales, por ejemplo, menores importes de flete por kilogramo de material activo.

5 Asimismo, como la conversión del polvo tratado en pasta se realiza esencialmente en una sola etapa, evitándose la recirculación por bombeo y las etapas múltiples, se consigue un coste de fabricación reducido. Un tiempo de ciclo rápido da como resultado menores costes de energía para el mezclado y el transporte.

10 También da como resultado una menor hidratación de los materiales sólidos sensibles a la humedad y menor descomposición de los vehículos sensibles al calor. Se ha observado también que el empleo de la pasta permite un mezclado más rápido y más uniforme de los óxidos en los polímeros, por ejemplo, que el que se puede

15 alcanzar por adición de los óxidos al polímero en forma de polvos. Otras ventajas de la utilización de la forma de pasta en lugar de la forma pulverizada de los óxidos, se han expuesto previamente.

Una de las aplicaciones particularmente útiles de las codispersiones de pasta de la presente invención es en el curado o vulcanización de polímeros que contienen halógenos. El

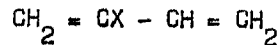
20 empleo de la pasta hace posible el mezclado seguro en un solo paso de los dos óxidos esenciales, a saber, óxido de magnesio y óxido de zinc, en el polímero.

Los polímeros que contienen halógenos que pueden

25 tratarse con las codispersiones de esta invención incluyen los



haloprenos que tienen la estructura siguiente:



5 en la que X es un halógeno. El halopreno más popular y más ampliamente utilizado es el cloropreno (2-cloro-1,3-butadieno), al que se ha dado el nombre genérico de "neopreno". El neopreno es un elastómero particularmente versátil, debido a que es adecuado para muchas y diversas aplicaciones. Los neoprenos vulcanizados
10 poseen una elevada resistencia a la tracción, una alta elasticidad, y una resistencia asimismo alta a la abrasión. El neopreno vulcanizado es útil particularmente por su aptitud para resistir el deterioro debido a los aceites, disolventes, intemperie, oxígeno, ozono, y calor.

15 Neopreno es también un nombre genérico para los copolímeros de cloropreno con dienos o compuestos vinílicos tales como acrilonitrilo, butadieno, isopreno, diclorobutadieno, y estireno, en cuyos copolímeros el cloropreno es el monómero predominante. En esta solicitud de patente, el término "polímero" incluirá
20 tales copolímeros. Estos polímeros se preparan usualmente en emulsiones acuosas, y se pueden adquirir en el mercado en forma seca bajo denominaciones tales como Neopreno Tipo GN, Neopreno Tipo W, Neopreno Tipo FR, Neopreno Tipo T, etc. Consideraciones generales acerca de la preparación, mezclado y vulcanización del neopreno se encuentran en libros de texto referentes a polímeros semejantes al caucho, tales como The Neoprenes, Murray & Thompson,
25 (1963), publicado por E. I. DuPont de Nemours.



Se requieren óxidos metálicos para regular la prevulcanización y la velocidad de vulcanización de las mezclas crudas de neopreno. Además, se ha encontrado que dichos óxidos son esenciales para la producción de neoprenos vulcanizados de calidad satisfactoria. El óxido de magnesio y el óxido de zinc producen el balance óptimo de susceptibilidad de elaboración, velocidad de vulcanización, y calidad del producto. Se ha encontrado ahora que las codispersiones de pasta de esta invención pueden utilizarse eficazmente para regular la prevulcanización y la velocidad de vulcanización de las mezclas crudas de neopreno, y que el empleo de una tal pasta proporciona una medida de seguridad contra la prevulcanización, especialmente en el almacenamiento en húmedo y en caliente de la composición de la mezcla cruda y, más particularmente, contra las dificultades de almacenamiento en húmedo y en caliente de las mezclas crudas que contienen sílice que ha sido imposible lograr hasta ahora.

La cantidad de dispersión de pasta incorporada en los polímeros que contienen halógeno variará dependiendo de la velocidad de vulcanización deseada, la concentración de óxidos metálicos en la dispersión, las cantidades relativas de óxido de magnesio y óxido de zinc en la dispersión, y la presencia de otros agentes tales como agentes acelerantes en la dispersión. Por regla general, se utilizan desde aproximadamente 0,2 a aproximadamente 12 partes en peso de la codispersión basadas en 100 partes en peso del polímero. Un intervalo preferido de la cantidad de



codispersión está comprendido entre aproximadamente 3 ó 4 partes
y 8 partes en peso por cada 100 partes aproximadamente del polí-
mero. Una ventaja particular de las codispersiones de pasta de
esta invención es que la pasta se puede mezclar en condiciones de
5 seguridad con el material polímero en cualquier momento del ci-
clo de preparación de la mezcla cruda. Es especialmente digno de
mención el hecho de que la pasta se puede añadir en el mismo mo-
mento de iniciarse el ciclo de preparación de la mezcla cruda, es
decir, antes de la aglomeración o formación de bandas del mate-
10 rial polímero o durante las mismas. Es posible extender o for-
mar bandas de la codispersión de pasta de esta invención en un mez-
clador de dos rodillos y añadir luego el polímero con gran faci-
lidad,

Se ha mencionado varias veces con anterioridad,
15 que una de las ventajas singulares de las codispersiones de pas-
ta de esta invención es el orden de seguridad de elaboración im-
partido a los polímeros halogenados que contienen dicha pasta, en
especial en el caso de composiciones de mezcla cruda almacenadas
en condiciones húmedas y en caliente. Históricamente, la sensi-
20 bilidad de los polímeros de tipo neopreno, en especial cuando se
almacenan en condiciones húmedas y calientes, a la adición de
agentes reforzadores y cargas tales como negro de humo y cargas
minerales, ha sido mucho mayor que la de muchos otros cauchos.
De acuerdo con ello, la aplicación del neopreno para usos fina-
25 les que requieren cualquier adición de tales agentes y cargas, ha



estado un tanto limitada. No obstante, en vista de los factores de seguridad mejorada y aumentada incorporados al neopreno por las codispersiones de pasta de esta invención, es posible incorporar tales agentes y cargas en la mezcla de codispersión de negro preno sin afectar desfavorablemente a las propiedades del neopreno. Por ejemplo, es posible incorporar antioxidantes y anti-
5 ozonantes que han sido hasta ahora de difícil incorporación al neopreno debido a que muchos de los antioxidantes y de los anti-
10 ozonantes dieron como resultado un neopreno muy susceptible de prevulcanización.

La incorporación de negro de humo por sus propiedades deseables en el neopreno ha presentado también problemas debido a que la temperatura de la mezcla de polímero aumenta durante la adición del negro de humo, dando como resultado una
15 vulcanización prematura. Se ha encontrado que cuando los polímeros de neopreno contienen las codispersiones de esta invención, se pueden incorporar los negros de humo en la mezcla de pasta con neopreno sin problema alguno de prevulcanización. Del mismo modo, cargas no negras tales como arcillas, blanqueantes de carbonato cálcico, y sílices, tales como silicato de calcio y dióxido de silicio precipitado se pueden incorporar en los neoprenos
20 tratados sin crear problema alguno de prevulcanización aun cuando se almacenen en condiciones húmedas y calientes.

MEZCLADO DE LAS DISPERSIONES DE PASTA EN LOS POLIMEROS

25 Las dispersiones de pasta de la invención se pue



den incorporar a polímeros por cualquier técnica conocida, tal como mezclado en molino mezclador. Una de las ventajas de la introducción del óxido de zinc en el material polímero mediante el empleo de las dispersiones de pasta de la presente invención es que la pasta se puede añadir a un material polímero que contiene halógeno tal como policloropreno a cualquier temperatura sin empeorar la calidad del polímero. Realmente, la incorporación temprana de la codispersión en una mezcla cruda de neopreno permite la incorporación subsiguiente de otras cargas hasta ahora difíciles de mezclar, sin necesidad de un tiempo de mezclado prolongado y sin la acumulación asociada e indeseable de calor en el material. Así pues, es innecesario comprobar cuidadosamente la temperatura del policloropreno a medida que se introduce la pasta y que se realiza el mezclado en un solo paso. Los ejemplos que siguen ilustran la preparación de los polímeros no vulcanizados y vulcanizados de la invención.

EJEMPLOS A - G

Se mezclan muestras de policloropreno de acuerdo con las formulaciones siguientes:

29.1.74



<u>Ejemplo:</u>		<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>	<u>G</u>
	Neopreno GNA-140P (De E.I. DuPont Co.)	100	100	100	100	100	100	100
	Acido esteárico	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
5	Pasta del Ejemplo 1	6,0	-	-	-	-	-	-
	2	-	6,0	-	-	-	-	-
	3	-	-	6,0	-	-	-	-
	4	-	-	-	6,0	-	-	-
	5	-	-	-	-	6,0	-	-
10	6	-	-	-	-	-	6,0	-
	7	-	-	-	-	-	-	6,0

Los ejemplos arriba indicados de la invención se
llevan a cabo poniendo el neopreno en un mezclador de dos rodillos
y extendiéndolo en forma de banda sobre el rodillo lento en aproximadamente un minuto. El ácido esteárico se mezcla después con el neopreno en el mezclador durante aproximadamente medio minuto. Las dispersiones de pasta de óxido de la invención, preparadas en los Ejemplos 1 a 7, se añaden al material de neopreno y normalmente se incorporan por completo en sólo 20 segundos. El mezclado es extraordinariamente rápido, debido a la naturaleza tixotrópica de la pasta. Después de haber transcurrido un tiempo total de dos minutos desde el momento en que se pone por primera vez el neopreno en el mezclador, se corta el material y se mezcla sobre



los rodillos durante dos minutos más. Se completa el mezclado en un tiempo total de cuatro minutos contados desde el momento en que se coloca por primera vez el neopreno en el mezclador.

Las características de vulcanización de las composiciones de los ejemplos arriba indicados se determinan en un reómetro de disco oscilante (ODR) de acuerdo con ASTM D 2705. La prevulcanización Mooney se determina de acuerdo con ASTM D 1646. En el ensayo ODR, se utiliza un arco de 1°, y la temperatura es de 153°C. Los resultados de estos ensayos se resumen a continuación:

		<u>Traza de la Vulcanización ODR</u>						
<u>Producto del Ejemplo</u>		<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>	<u>G</u>
	<u>Resultados de Ensayo</u>							
	Par de Torsión mínimo (M_L)	2,0	2,0	1,5	1,8	1,8	2,0	3,0
15	Tiempo de prevulcanización (T_2)	8,8	9,0	10,2	9,6	9,4	9,6	9,0
	Tiempo de vulcanización óptimo (T_c)	13,7	15,7	18,2	17,2	17,4	18,0	22,8
	Par de Torsión de vulcanización óptimo (M_c)	20	21,5	21	21,5	21,5	22,5	19
20	Par de Torsión máximo (M_H)	22	24	23,5	24	24	25	26

Las características de prevulcanización de las composiciones de los Ejemplos A a G se determinan en un viscosímetro Mooney. Los valores que siguen representan el número de minu



tos requerido para una elevación de 5 puntos por encima del valor mínimo a una temperatura de 121°C.

<u>Prevulcanización Mooney</u>		
	<u>Producto del Ejemplo</u>	<u>T₅ a 121°C</u>
5	A	64,0
	B	65,0
	C	68,5
	D	68,0
10	E	62,5
	F	67,0
	G	63,5

Los resultados del ensayo de prevulcanización arriba expuestos indican las propiedades mejoradas de las composiciones de polímero, ya que cuanto más largo es el tiempo de prevulcanización, tanto menos prevulcanizable es el material. En comparación, un material que comprende 100 partes de GNA, 0,5 partes de ácido esteárico y 5 partes de óxido de zinc tiene un tiempo de prevulcanización (T₅ a 121°C) de cinco minutos. Un material semejante con 4 partes de óxido de magnesio en lugar del óxido de zinc, tiene un tiempo de prevulcanización (T₅ a 121°C) de 60 minutos. En un material semejante que contiene 4 partes de óxido de magnesio y 5 partes de óxido de zinc añadidas en el orden indicado en forma de polvo, se obtiene como resultado un



tiempo de prevulcanización (T_5 a 121°C) de 40 minutos.

EJEMPLOS H-M

Estos ejemplos demuestran la efectividad y las ventajas del empleo de las dispersiones de pasta de esta invención a diversas concentraciones en formulaciones de materiales de neopreno. En cada ejemplo, los componentes se mezclan juntos en un mezclador de dos rodillos hasta que son sustancialmente homogéneos. Los valores de prevulcanización determinados en un ensayo Mooney y en el reómetro de disco oscilante, se presentan a continuación.

<u>Ejemplo:</u>		<u>H</u>	<u>I</u>	<u>J</u>	<u>K</u>	<u>L</u>	<u>M</u>
	Neopreno GNA	100	100	100	100	100	100
15	Acido esteárico	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Producto del Ejemplo 9	12	8	6	4	2	1
	Prevulcanización Mooney (minutos para una elevación de 5 puntos por encima del valor mínimo a 121°C)	65	65	65	65	65	65
20	Resultados de Ensayo (ODR) <u>(100 ciclos a 153°C)</u>						
	ML	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	2,0 *
	T_2 S	10,8	10,8	10,8	10,8	11	12
25	T_{90} C	18,5	18,0	18,5	17,5	18,0	23,0
	M_{90} C	22,5	22,5	22,5	22,6	22,5	22,0
	M_H	24,0	24,0	24,0	24,0	24,0	23,0



Los datos indican que la seguridad de la elaboración y la calidad del producto vulcanizado son esencialmente independientes de la concentración del producto del Ejemplo 9. La eliminación de la necesidad de la exactitud en la pesada de los óxidos metálicos representa un potencial enorme en cuanto a la uniformidad del polímero mezclado. La consecución de reducciones drásticas en la concentración de óxidos metálicos sin una mejora en la seguridad del procedimiento o en la calidad del vulcanizado hace posible un coste notablemente reducido de la composición de polímero y un aumento de los suministros de óxidos metálicos.

EJEMPLO N

Se prepara una formulación de cloropreno que contiene negro de humo, como sigue:

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en Peso</u>
15	Neopreno GNA (N140P)	100
	Acido esteárico	0,5
	Neozone A	2
	Negro SRF	29
20	Pasta del Ejemplo 5	6

Los ingredientes arriba indicados se añadieron en su totalidad en el momento inicial a un mezclador Banbury de laboratorio (de tipo "00", con capacidad de 1850 cm³), se mezclaron durante cuatro minutos a 60 rpm, y se vaciaron a 140°C. El material mezclado en el Banbury se mezcla después en un mezclador



de dos rodillos durante dos minutos. No se observa adherencia alguna del material a ninguno de los rotores del Banbury ni a los rodillos del mezclador. La viscosidad y las características de prevulcanización del material mezclado son como sigue:

5

Ensayo de Prevulcanización Mooney (121°C)

	<u>Inicialmente</u>	<u>Después de Envejecimiento en Depósito durante 2 semanas a 38°C</u>	
10	Viscosidad máxima	35	31
	Viscosidad mínima	13,2	16
	Tiempo de prevulcanización		
	T ₅ (minutos)	55	50

15 Los resultados anteriores demuestran el tiempo excelente de seguridad contra la prevulcanización obtenido por esta invención aun cuando el óxido de zinc se incorpore en el material al mismo tiempo que el óxido de magnesio al comienzo del mezclado. Es todavía más sorprendente el hecho de que se obtenga el factor de seguridad contra la prevulcanización, ya que está
20 presente en la mezcla negro de humo. Este resultado tiene que contrastarse con el obtenido a partir de una formulación análoga de negro de humo que difiere de la anterior en que se sigue el procedimiento convencional de mezclado y preparación de la mezcla cruda. Cuatro partes de óxido de magnesio dispersado se
25 incorporan al comienzo del mezclado, seguido por la adición de 5



partes de óxido de zinc dispersado en un mezclador de dos rodillos después de haberse mezclado perfectamente el óxido de magnesio. El material exhibe un tiempo de prevulcanización T_s inicial a 121°C de sólo 34 minutos, y sólo 28 minutos después del envejecimiento en depósito. Es también importante la estabilidad singular del material mezclado de la invención al envejecimiento en depósito que se indica en la tabla anterior.

Las propiedades de los dos materiales arriba preparados se comparan también en el reómetro de disco oscilante como se ha descrito previamente (121°C, arco de 1°, 100 ciclos), y se obtienen los resultados siguientes:

Resultados del Ensayo ODR

	<u>Producto del Ejemplo N</u>	<u>Procedimiento Convencional</u>
15	Par de Torsión mínimo (M_L)	5
	Tiempo de Prevulcanización (T_s)	6,3
	Tiempo de Vulcanización Optimo (T_{c90})	11,2
20	Par de Torsión de Vulcanización Optimo (M_c)	35
	Par de Torsión máximo (M_H)	38

Los resultados anteriores demuestran la utilidad de las pastas de esta invención para proporcionar un tiempo de

-7 FEB 1974



vulcanización práctico y propiedades prácticas comparables o mejores que los que se obtienen mediante la adición sucesiva y cuidadosa de óxidos de magnesio y zinc dispersados.

EJEMPLOS O-R

5 El problema común de fallo por prevulcanización debido al empleo de óxido de magnesio hidratado (expuesto a la humedad), se reduce notablemente o se elimina con los productos de esta invención. Los ensayos que siguen ilustran el efecto de la exposición a la humedad del óxido de magnesio y de la pasta del Ejemplo 5 con respecto a su efecto sobre la seguridad contra la prevulcanización. Los ejemplos O y P representan los procedimientos de la técnica anterior.

<u>Ejemplo:</u>		<u>O</u>	<u>P</u>	<u>Q</u>	<u>R</u>
	Neopreno GNA	100	100	100	100
15	Acido esteárico	0,5	0,5	0,5	0,5
	Oxido de magnesio (de nueva aportación)	4	-	-	-
	Oxido de zinc	5	5	-	-
	Oxido de magnesio (expuesto a la humedad*)	-	4	-	-
20	Pasta del Ejemplo 5	-	-	4	-
	Pasta del Ejemplo 5 (expuesta a la humedad*)	-	-	-	4
25	Prevulcanización Mooney (minutos para una elevación de 5 puntos por encima del valor mínimo a 121°C)	40	7	65	65

* Condiciones de exposición a la humedad: 24 horas a 38°C y 100% de humedad relativa.



Los datos anteriores muestran el efecto drástico en la seguridad contra la prevulcanización producido por el óxido de magnesio hidratado, y la eliminación de este problema con las dispersiones de pasta de la invención.

5 Un problema común con la utilización presente del óxido metálico es el aumento en la viscosidad Mooney del polímero de policloropreno mezclado cuando se envejece a temperatura elevada en condiciones húmedas. La mejora lograda por las pastas de esta invención se ilustra comparando los resultados obtenidos en los Ejemplos S y T, en los que el Ejemplo S representa la técnica anterior.

<u>Ejemplo:</u>	<u>S</u>	<u>T</u>
Neopreno GNA	100	100
Acido esteárico	0,5	0,5
15 Oxido de magnesio	4	-
Oxido de zinc	5	-
Pasta del Ejemplo S	-	4
Prevulcanización Mooney de la mezcla como tal (T_5 a 121°C, minutos)	40	65
20 Viscosidad mínima	12	7,0
Prevulcanización Mooney, después de envejecimiento en depósito durante 2 semanas a 38°C, con 100% de humedad relativa (T_5 a 121°C, minutos)	29	60
25 Viscosidad mínima	26	7,0



Los resultados anteriores indican que las codis-
 5 persiones de pasta de esta invención eliminan el aumento de la
 viscosidad Mooney del policloropreno mezclado con los óxidos me-
 tállicos convencionales. Se reseña también la disminución en la
 seguridad contra la prevulcanización.

El orden de adición de los óxidos metálicos con-
 vencionales a los materiales de neopreno es crítico para la se-
 10 guridad del procedimiento y la calidad del producto vulcanizado,
 en especial cuando se utiliza un mezclado de tipo interno (Banbu-
 ry). Esta característica crítica se elimina cuando los óxidos
 metálicos se introducen en forma de las codispersiones de pasta
 de esta invención. Los ejemplos que siguen ilustran esta mejora.
 Los Ejemplos U-W representan la técnica anterior, mientras que el
 Ejemplo X corresponde a la presente invención:

15 <u>Ejemplo:</u>	<u>U</u>	<u>V</u>	<u>W</u>	<u>X</u>
Neopreno W	100	100	100	100
Acido esteárico	0,5	0,5	0,5	0,5
Neozone A	2	2	2	2
Oxido de magnesio	4	4	4	-
20 Pigmento SRF	58	58	58	58
Aceite de elaboración	12	12	12	12
Pasta del Ejemplo S	-	-	-	4
Oxido de zinc	5	5	5	-
25 Acelerador NA-22	0,5	0,5	0,5	0,5



Los materiales arriba indicados se prepararon como sigue:

5 Ejemplo U: Todos los ingredientes, excepto el NA-22, se añaden al comienzo del mezclado en un mezclador Banbury de tipo OOC, que se hace trabajar a 60 rpm. El NA-22 se añade cuando han transcurrido tres minutos. La carga se vacía al cabo de cuatro minutos.

10 Ejemplo V: El mismo procedimiento del Ejemplo U, excepto que el óxido de zinc se añade cuando han transcurrido tres minutos, junto con el NA-22. La carga se vacía al cabo de cuatro minutos.

15 Ejemplo W: Todos los ingredientes, excepto el NA-22 y el óxido de zinc, se añaden al comienzo del mezclado en un mezclador Banbury de tipo OOC que opera a 60 rpm. El NA-22 se añade cuando han transcurrido tres minutos, y la carga se vacía al cabo de cuatro minutos. Después de enfriar, se carga la mezcla de nuevo en un mezclador Banbury, y se mezcla luego durante cuatro minutos con el óxido de zinc.

20 Ejemplo X: Todos los ingredientes se añaden al comienzo del mezclado en Banbury (de tipo OOC, que opera a 60 rpm.), excepto el NA-22, que se añade cuando han transcurrido tres minutos. La carga se vacía al cabo de cuatro minutos.

Los resultados de los diversos ensayos realizados con el producto de los Ejemplos U-X son como sigue:

25



<u>Ejemplos:</u>	<u>U</u>	<u>V</u>	<u>W</u>	<u>X</u>
Prevulcanización Mooney (T_5 a 121°C, minutos)	7	10	12	14
5 Deformación permanente por compresión "B", 22 horas a 70°C. Producto vulcanizado durante 20 minutos a 153°C	14	26	14	12
% de Retención del Alargamiento, productos vulcanizados durante 20 minutos a 153°C y sometidos a envejecimiento térmico durante 3 días a 121°C	80	57	82	84

10

Los datos anteriores muestran que cuando se añade óxido de zinc al comienzo del ciclo de mezclado en Banbury, aparecen problemas de prevulcanización. Cuando el óxido de zinc se añade al final del ciclo de mezclado, los problemas de prevulcanización se reducen, pero aparecen características más deficientes de deformación permanente por compresión y envejecimiento térmico. Cuando el óxido de zinc se añade en una segunda etapa especial de mezclado en Banbury, se obtienen características satisfactorias de seguridad contra la prevulcanización, deformación permanente por compresión y envejecimiento térmico. Sin embargo, esta segunda etapa de mezclado en Banbury es costosa y requiere tiempo. Por otra parte, la codispersión de pasta de esta invención proporciona las mismas características satisfactorias de seguridad contra la prevulcanización, deformación permanente por compresión y envejecimiento térmico en una sola etapa

15

20

25



de mezclado que se obtienen en las dos etapas de mezclado en Banbury, pero con costes de mezclado notablemente reducidos.

Las codispersiones de pasta de esta invención son pastas blandas cohesivas que no fluyen a la temperatura ambiente. Las pastas son estables al calor y al tiempo, y las partículas de óxido permanecen uniformemente dispersadas durante un largo período de tiempo. La estabilidad a la temperatura puede demostrarse sometiendo la pasta a un ensayo en caliente en el que la pasta se calienta a 100°C durante 14 días y se enfría después. Al final de este ensayo, las características de la pasta permanecen inalteradas aún cuando la pasta se haya licuado a la temperatura elevada del ensayo. Las pastas de la invención se reblandecerán y se licuarán a temperaturas superiores a aproximadamente 66 a 77°C, pero conservan las propiedades de dispersión.

Aunque la pasta es estable a los cambios de temperatura y tiempo después del enfriamiento, su viscosidad se reduce de hecho fácilmente cuando se mezcla con un material polimérico. Se cree que esta ventaja es debida a la naturaleza tixotrópica de la pasta y a la temperatura elevada que se utiliza en el mezclado en Banbury.

La utilidad de las codispersiones de pasta de la invención como aditivos de vulcanización para polímeros halogenados ha quedado ilustrada. Puede verse que la codispersión de pasta de la invención ofrece nuevas posibilidades de elaboración para la vulcanización del neopreno, y las ventajas del empleo de la pasta se pueden resumir como sigue:



1. Permite la adición segura del óxido de zinc en el mismo momento del comienzo del mezclado, con lo que se obtiene la dispersión óptima del pigmento en el polímero;

2. Reduce la cantidad de óxido requerida;

5 3. Permite el mezclado seguro en un solo paso, en lugar del mezclado más costoso en dos pasos.

4. Reduce los problemas de estabilidad durante el almacenamiento de los productos de caucho;

10 5. Reduce las dificultades de hidratación del polvo de óxido de magnesio y óxido de zinc;

6. Reduce las dificultades de mezclado y pesada del óxido de magnesio y el óxido de zinc;

7. Mejora la uniformidad de las dispersiones en el producto polímero; y

15 8. Mejora en general la prevulcanización, la estabilidad en depósito, la viscosidad, la relación esfuerzo/deformación, la deformación permanente por compresión, y la resistencia al agua y al calor del producto polímero.

20 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 25 de Abril de 1973, bajo el nº 354,339, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

29.1.74



REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva que se pre-
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de In-
vención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en
las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un método de curar elastómeros que contienen
halógenos, que comprende incorporar en los mismos óxido de mag-
nesio y óxido de zinc finamente divididos y calentar la mezcla
resultante para efectuar la vulcanización, caracterizado por el
hecho de que el óxido de magnesio y el óxido de zinc se incorpo-
ran al elastómero por mezclado del elastómero con una pasta for-
15 mada dispersando los óxidos de magnesio y de zinc en un vehícu-
lo líquido no acuoso.

20 2ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación
1ª, caracterizado por el hecho de que los óxidos de magnesio y
de zinc se dispersan en dicha pasta en una cantidad comprendida
entre 50 y 80%, basada en el peso total de la pasta.

25 3ª.- Un método de acuerdo con las reivindicacio-
nes 1ª ó 2ª, caracterizado por el hecho de que la pasta contiene
de 30 a 80 partes en peso de óxido de magnesio y de 10 a 60 par-
tes en peso de óxido de zinc, refiriéndose dichas partes en peso
a 100 partes en peso de la pasta.



4ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado por el hecho de que los óxidos de magnesio y de zinc tienen un tamaño medio de partícula comprendido entre 0,02 y 2 micras.

5 5ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que los óxidos de magnesio y de zinc están dispersados en un aceite mineral.

10 6ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que la pasta contiene también un dispersante de los óxidos de magnesio y de zinc.

15 7ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 6ª, caracterizado por el hecho de que el dispersante está presente en la pasta en una cantidad comprendida entre 1 y 5 partes en peso por cada 100 partes de pasta.

20 8ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que la pasta contiene también hasta 25% en peso, basado en el peso total de pasta, de un agente modificador seleccionado de entre los siguientes: ceras, arcillas, jabones metálicos y mezclas de dos o más de los mismos.

25 9ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 8ª, caracterizado por el hecho de que la pasta contiene de 1 a 5 partes en peso de cera, de 1 a 5 partes en peso de arcillas y





de 1 a 5 partes en peso de jabón metálico por cada 100 partes de la pasta.

5 10ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que la pasta contiene adicionalmente hasta 5% en peso, basado en el peso de la pasta, de un acelerador de vulcanización para el elastómero que contiene halógenos.

10 11ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el elastómero se mezcla con una cantidad comprendida entre 0,2 y 12 partes en peso de dicha pasta por cada 100 partes de elastómero.

15 12ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 11ª, caracterizado por el hecho de que la pasta se utiliza en una cantidad comprendida entre 3 y 8 partes en peso por cada 100 partes de elastómero.

13ª.- Un método de curar elastómeros que contienen halógenos:

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

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

Madrid,
P.A. Alberto de Eizaburu
Por Poder.

-7 FEB. 1974

25

29.1.74
TM

