

427609

Incl. Cl: C09C;C08F



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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para todo el territorio nacional, a favor del Patronato de Investigación Científica y Técnica "Juan de la Cierva" del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, con domicilio en Calle de Serrano 150, Madrid. (Inventores: Dr. D. Luis González Hernández, Sr. D. Fernando Sánchez Montero y Dr. D. Joaquín Royo Martínez), por un "PROCEDIMIENTO PARA LA MEJORA DE LAS CARGAS INORGANICAS POR ADSORCION QUIMICA DE MONOMEROS VINILICOS Y SU COPOLIMERIZACION CON UN MONOMERO DIENICO", según la siguiente

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a la modificación de



la superficie de las cargas inorgánicas del tipo de sílices y silicatos, por compuestos orgánicos vinílicos que presentan una función capaz de reaccionar con los grupos reactivos superficiales que presentan dichas cargas. Estos compuestos vinílicos adsorbidos químicamente influyen favorablemente en la preparación de las mezclas de caucho y en las propiedades de los vulcanizados; el aumento de los módulos, carga de rotura y densidad de reticulación son muy notorios. Igualmente el doble enlace vinílico que se encuentra unido a la superficie de estas cargas, mantiene su capacidad de copolimerización con monómeros diénicos, produciéndose en la polimerización cortas cadenas insaturadas que posteriormente son capaces de covulcanizar con el caucho en el proceso de vulcanización.

Es bien conocido que las cargas inorgánicas no presentan el efecto reforzante de los negros de humo, pese a haberse logrado dimensiones de partículas inferiores a las de éstos. La explicación de este hecho se atribuye a la menor afinidad entre las cargas inorgánicas y los elastómeros diénicos. En la actualidad existen diferentes tratamientos de las cargas inorgánicas para mejorar su afinidad con los elastómeros, siendo uno de los más eficaces el realizado con alcohol siloxanos, en los que los grupos oxhidrilos presentan afinidad por la carga inorgánica, mientras que los grupos alcohol lo tienen por la cadena hidrocarbonada del elastómero.

Nuestro procedimiento está basado en aprovechar la reactividad de la sílice y silicatos, determinada por los grupos silanoles y siloxanos que se encuentran en la superficie. Estos grupos presentan carácter ácido, y en función de este carácter,

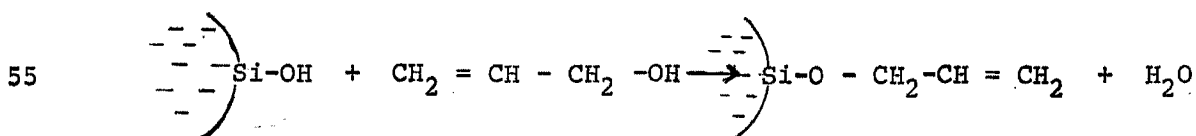


30 se pueden hacer reaccionar con gran diversidad de reactivos. En
nuestros ejemplos hemos empleado alcohol alílico y acroleína;
pero el procedimiento sirve para cualquier reactivo que tenga
una función orgánica capaz de reaccionar con dichos grupos. La
función alcohol y aldehído es la que reacciona con los grupos
35 reactivos de la carga, permaneciendo la insaturación sin modifi
car. El tratamiento de la carga se ha de realizar en dos etapas:
a) Unión del monómero vinílico, por reacción química a la super
ficie de la carga.
b) Copolimerización de las Unidades injertadas con butadieno.

40 Descripción del Procedimiento

En una primera fase, se ha de realizar la esterifica
ción o acetalación de la carga silíceá con el alcohol alílico o
acroleína respectivamente.

45 Para realizar la esterificación de la carga inorgánica
es conveniente deshidratarla previamente, bien por calentamiento
a vacío o por destilación azeotrópica con un disolvente orgánico,
tal como benceno o tolueno. Una vez deshidratada, se añade el al
cohol alílico disuelto en el mismo disolvente y se procede a rea
lizar la esterificación. Esta se puede llevar a cabo de dos for
mas, calentando a reflujo la mezcla, desplazando el equilibrio al
50 retirar el agua de reacción con un separador de fases, o calen
tando en autoclave todo el sistema de reacción; en este caso se
rá la presión la que desplace el equilibrio.



En el caso de la reacción con la acroleína, es igual-



dieno-estireno del tipo SBR 1500, y como carga inorgánica modi
ficada, una sílice precipitada ultrafina del tipo del Ultrasil
VN3.

90 La formulación de la mezcla utilizada en todos los ca
sos fue la siguiente:

	Caucho SBR 1500	100
	Oxido de zinc	4
	Acido esteárico	2.5
	Carga	30.0
95	Aceite mineral parafínico	5
	Dietilenglicol	3
	Disulfuro de mercaptobenzotiacilo	1.5
	Disulfuro de tetrametiltiuram	0.75
	Azufre	2

100 La formulación que se toma como testigo lleva como car
ga Ultrasil VN3 sin modificar, mientras que en las otras, el Ul
trasil VN3 está modificado según se indica en cada ejemplo.

Ejemplo n° 1

105 Ultrasil VN3 modificado por esterificación de los gru
pos silanoles de su superficie con alcohol alílico.

	<u>Testigo</u>	<u>Carga</u> <u>modificada</u>	
Tiempo óptimo de vulcanización			
	a 150°C (min)	20	20
110	Módulo al 300% (Kg/cm ²)	22	36
	Módulo al 500% (Kg/cm ²)	66	120
	Carga de rotura (Kg/cm ²)	173	205
	Alargamiento a rotura (%)	620	575
	Dureza IRHD	62	64.5



115 El grado de esterificación del Ultrasil VN3 fué de 2.65 .

Ejemplo n° 2

Ultrasil VN3 modificado por acetalación de los grupos silanoles con acroleína.

120		<u>Testigo</u>	<u>Carga modificada</u>
	Tiempo óptimo de vulcanización		
	a 150°C (min)	20	10
	Módulo al 300% (Kg/cm ²)	22	48
125	Módulo al 500% (Kg/cm ²)	66	146
	Carga de rotura (Kg/cm ²)	173	225
	Alargamiento a rotura (%)	620	560
	Dureza IRHD	62	64

El grado de acetalación del Ultrasil VN3 fue de 2.07 .

130 Ejemplo n° 3

Ultrasil VN3 esterificado con alcohol alílico y éste copolimerizado con butadieno.

135		<u>Testigo</u>	<u>Carga modificada</u>
	Tiempo óptimo de vulcanización		
	a 150°C (min)	20	25
	Módulo al 300% (Kg/cm ²)	22	53
	Módulo al 500% (Kg/cm ²)	66	154
	Carga de rotura (Kg/cm ²)	173	216
140	Alargamiento a rotura (%)	620	550
	Dureza IRHD	62	65.5

El grado de esterificación del Ultrasil VN3 fue de 2.21 y el % de polibutadieno copolimerizado de 11,7 %.



Ejemplo n° 4

145 Ultrasil VN3 modificado con acroleína y el doble enlace vinílico copolimerizado con butadieno.

		<u>Testigo</u>	<u>Carga modificada</u>
	Tiempo óptimo de vulcanización		
150	a 150°C (min)	20	10
	Módulo al 300% (Kg/cm ²)	22	50
	Módulo al 500% (Kg/cm ²)	66	160
	Carga de rotura (Kg/cm ²)	173	248
	Alargamiento a rotura (%)	620	570
155	Dureza IRHD	62	66

El grado de acetalación del Ultrasil VN3 fue de 2.07 y el % de polibutadieno unido de 7,9 %.

160 En general, las propiedades mecánicas vienen determinadas por el grado de esterificación o acetalación de la carga, y también por % de polímero formado por copolimerización del butadieno con el doble enlace vinílico unido a la sílice.

Normas de ensayo

165 Las diferentes mezclas se prepararon en un Plastógrafo Brabender a 30 rpm y a una temperatura de 60°C según el siguiente programa .

	<u>minutos</u>	<u>Ingredientes añadidos</u>
	0	Caucho
	5-6	Oxido de zinc y acelerantes
	7	Carga y plastificantes
170	9	Acido esteárico
	10	Azufre
	18	descarga



Los ensayos físicos se llevaron a cabo a temperatura ambiente según las siguientes normas:

- 175 Carga de rotura, alargamiento a rotura y módulos, sobre halterio tipo II según UNE 53510. Dureza IRHD, según UNE 53549. La vulcanización de las distintas mezclas se hizo a 150°C según norma UNE 53522. Los tiempos óptimos de vulcanización a 150°C, se calcularon en un curómetro Wallace. En la formulación, los ingredientes de las mezclas se dan en partes en peso.
- 180

REIVINDICACIONES

Se reivindica como de nueva y propia invención la propiedad y explotación exclusiva de:

185

1) "PROCEDIMIENTO PARA LA MEJORA DE LAS CARGAS INORGANICAS POR ADSORCION QUIMICA DE MONOMEROS VINILICOS Y SU COPOLIMERIZACION CON UN MONOMERO DIENICO", caracterizado porque los grupos silanoles y siloxanos de las cargas silíceas se hacen reaccionar con monómeros vinílicos que presentan una función orgánica capaz de reaccionar con estos. Estos productos vinílicos pueden ser alcohol alílico, acroleína y otros. La reacción se lleva a cabo con deshidratación previa de la carga, bien por calentamiento o a vacío, en presencia de un disolvente tal como benceno, tolueno u otros y a temperatura de reflujo o bajo presión. Cuando se emplea acroleína se acidifica el medio de reacción con un ácido tal como el ácido p-toluensulfónico. Estas cargas así tratadas conducen a una mejora de las propiedades físicas de los vulcanizados.

190

195

200

2) "PROCEDIMIENTO PARA LA MEJORA DE LAS CARGAS INORGANICAS POR ADSORCION QUIMICA DE MONOMEROS VINILICOS Y SU COPOLI-



205 MERIZACION CON UN MONOMERO DIENICO", y caracterizado además por
que las cargas inorgánicas tratadas con los monómeros vinílicos
según reivindicación 1, se pueden copolimerizar con un monómero
diénico, tal como el butadieno, de forma que copolimerice con el
monómero vinílico adsorbido químicamente a la carga. La copolime
rización se lleva a cabo en presencia de un disolvente, tal como
el benceno, y se realiza por vía radical utilizando peróxido de
benzoilo como iniciador. El resultado es la formación de cadenas
210 insaturadas unidas químicamente a las partículas de carga.

3) "PROCEDIMIENTO PARA LA MEJORA DE LAS CARGAS INORGA
NICAS POR ADSORCION QUIMICA DE MONOMEROS VINILICOS Y SU COPOLI-
MERIZACION CON UN MONOMERO DIENICO", tal y como se describe en el
cuerpo de esta memoria y reivindicaciones que consta de 9 páginas
escritas por una sola cara.

Madrid, 24 de Junio de 1.974

