

3. **COPIA**  
PATENTE DE INVENCION  
Le A 15 743-Sp.

**438729**

Incluye Cos C. 19/20, 19/30, Cos F. 24/30

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA VULCANIZAR CAUCHOS CONTENIENDO  
CARGAS LIGERAS.

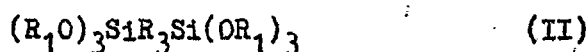
*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente el Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

Es conocido que las propiedades mecánicas de vulcanizados de caucho que contienen cargas ligeras son más pobres que las propiedades mecánicas de aquellos vulcanizados de caucho producidos con negro de humo. En particular, el grado de reticulación (módulo), resistencia a la trac-

**POOR  
QUALITY**

ción, resistencia al desgarrar y resistencia a la abrasión, resultan insatisfactorias. En adición, las mezclas de caucho sin vulcanizar que contienen grandes cantidades de cargas activas ligeras son frecuentemente rígidas y difíciles de procesar.

Estas desventajas se pueden evitar añadiendo al acelerador de vulcanización, silanos correspondientes a las fórmulas (I) ó (II):



En éstas fórmulas,  $R_1$  representa un radical hidrocarbonado,  $R_2$  es un radical hidrocarbonado conteniendo azufre monovalente y  $R_3$  es un radical hidrocarbonado conteniendo azufre divalente. Utilizados en cantidades de, por ejemplo, 0,1 a 6 partes en peso por 100 partes en peso de caucho, éstos silanos mejoran considerablemente las propiedades del vulcanizado. Su efecto es superior cuanto mayor es la cantidad de carga (basado en el caucho). El módulo y la resistencia de los vulcanizados mejoran de un modo particular. Las mezclas de caucho que contienen más de 100 partes en peso de carga activa ligera por 100 partes en peso de caucho, solamente se pueden vulcanizar en presencia de los silanos. Sin ellos, solamente se obtienen productos inelásticos blandos.

Los silanos correspondientes a las fórmulas (I) y (II) anteriores tienen un olor extremadamente desagradable. Los mismos han de ser utilizados en cantidades relativamente

grandes. Por consiguiente, es conveniente obtener las mismas ventajas con las cantidades de silano más pequeñas posibles.

La presente invención se relaciona con una mezcla aceleradora para la vulcanización con azufre de cauchos, consistentes en:

- (a) 0,1 a 4 partes en peso de un silano de fórmula  $(R_1O)_3SiR_2$  ó  $(R_1O)_3SiR_3Si(OH_1)_3$ , en donde  $R_1$  es un radical hidrocarburo,  $R_2$  es un radical hidrocarburo conteniendo azufre monovalente y  $R_3$  es un radical hidrocarburo conteniendo azufre divalente;
- (b) 1 a 4 partes en peso de un acelerador de tiazol;
- (c) 1 a 4 partes en peso de un acelerador de guanidina; y
- (d) 0,1 a 1 partes en peso de un acelerador tiurámico.

En particular,  $R_1$  es un radical alquilo con 1 a 6 átomos de carbono,  $R_2$  es un radical de fórmula  $-CH_2-(CH_2)_n-SH$  ( $n = 0 - 5$ ) y  $R_3$  es un radical de fórmula  $-CH_2-(CH_2)_n-S_x-(CH_2)_x-CH_2-$  ( $n = 0 - 5$ ,  $x = 1 - 6$ ).

Esta mezcla aceleradora se emplea en cantidades de 2 a 15 partes en peso por 100 partes en peso de caucho en la vulcanización por métodos conocidos de un caucho que contiene cargas ligeras, agentes de vulcanización convencionales tales como azufre, óxido de zinc y ácido esteárico, en las cantidades usuales. En particular, el azufre deberá estar presente en las cantidades usuales de 1 a 6 partes por 100. Las cargas adecuadas son las ligeras, activas, semiactivas e inactivas, tales como sílice precipitada, caolín duro, caolín blando, creta y creta silícea, etc.

La carga se utiliza mejor en cantidades de, por ejemplo, 20 a 200 partes en peso por 100 partes en peso de caucho.

5           Cauchos adecuados son, por ejemplo, caucho natural  
o polímeros cauchutosos sintéticos del tipo obtenido, por  
ejemplo, a partir de diolefinas conjugadas, tales como buta-  
dieno, clorobutadieno, dimetilbutadieno, isopreno y sus homo-  
logos; o copolímeros de estas diolefinas conjugadas con com-  
puestos vinílicos polimerizables, tales como estireno, alfa-  
metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo o acrilatos;  
y también polímeros tales como copolímeros de etileno-acetato  
de vinilo, terpolímeros de etileno-propileno, por ejemplo con  
10           dienes como ter-componentes, copolímeros de etileno-propile-  
no, poliuretanos y mezclas de los polímeros antes menciona-  
dos.

          Por consiguiente, la invención se relaciona también  
con un procedimiento para la vulcanización de un caucho que  
15           contiene cargas ligeras con azufre, óxido de zinc, ácido  
esteárico y, opcionalmente, los aditivos usuales, que se ca-  
racteriza por el hecho de que la vulcanización se acelera con  
una mezcla de:

- (a) 0,1 a 4 partes en peso de un silano de fórmula  
20            $(R_1O)_3SiR_2$  ó  $(R_1O)_3SiR_3Si(OR_1)_3$ , en donde  $R_1$  es un radi-  
cal hidrocarbonado,  $R_2$  es un radical hidrocarbonado que  
contiene azufre monovalente y  $R_3$  es un radical hidrocar-  
bonado que contiene azufre divalente;
- (b) 1 a 4 partes en peso de un acelerador tiazólico;
- 25           (c) 1 a 4 partes en peso de un acelerador guanidínico; y  
(d) 0,1 a 1 partes en peso de un acelerador tiurámico;
- en cantidades de 2 a 15 partes en peso por 100 partes en peso  
de caucho.

          Silanos particularmente adecuados corresponden a  
30           las fórmulas (III) y (IV):



5 Aceleradores tiazólicos (b) particularmente adecuados, son: mercaptobenzotiazol, mercaptobenzotiazol de zinc, disulfuro de dibenzotiazilo, N-ciclohexil-sulfenamido-2-benzotiazol, N-terc-butyl-sulfenamido-2-benzotiazol y N-morfolino-2-benzotiazol.

10 Aceleradores guanidínicos (c) particularmente adecuados, son: difenilguanidina, di-o-tolilguanidina y o-tolilbiguanida.

15 Aceleradores tiurámicos (d) particularmente adecuados son: monosulfuro tetrametiltiurámico, disulfuro tetrametiltiurámico, disulfuro tetraetiltiurámico, disulfuro dimetildifeniltiurámico y tetrasulfuro bis-pentametilentiurámico.

La mezcla aceleradora según la invención y el procedimiento según la invención, utiliza solamente una cantidad mínima de silano. En aquellos casos en donde, además de una pequeña cantidad de silano, están simultáneamente presentes los tres aceleradores, se obtienen excelentes resultados.

20 La cantidad de silano se puede reducir a un valor comprendido entre la mitad y un cuarto, en comparación con las mezclas que contienen solamente un acelerador. Como resultado, el olor del silano se reduce considerablemente, al mismo tiempo que se mejoran realmente las propiedades mecánicas de los vulcanizados. En adición, resulta más pequeña la cantidad total de mezcla aceleradora requerida.

25 Para llevar a cabo el proceso, el silano y la mezcla aceleradora, junto con azufre, óxido de zinc, ácido esteárico y, opcionalmente, otros aditivos, se pueden procesar en un caucho que contenga cargas ligeras, de forma conocida, tras lo

30

cual se vulcaniza la mezcla de caucho del modo usual.

EJEMPLO 1

En un mezclador interno se preparan las siguientes mezclas:

5	Mezcla No.	Partes en peso		
		1	2	3
	Solución polibutadieno (catalizador T1)	70,0	70,0	70,0
	Caucho de butadieno-estireno no decolorante (caucho en emulsión)	30,0	30,0	30,0
	Silice precipitada, altamente activa	60,0	60,0	60,0
	Caolín	140,0	140,0	140,0
10	Plastificante de aceite mineral nafténico	40,0	40,0	40,0
	Oxido de zinc	7,0	7,0	7,0
	Acido esteárico	2,0	2,0	2,0
	Resina de cumarona	6,0	6,0	6,0
	Rojo de óxido de hierro	0,5	0,5	0,5
15	Amarillo de hidróxido de hierro	5,0	5,0	5,0
	Antienvejecedor fenólico	2,0	2,0	2,0
	Silano (III)	5,0	2,5	2,5
	Disulfuro de dibenzotiazilo	2,5	2,0	2,0
	Difenilguanidina	2,0	2,0	-
20	Monosulfuro tetrametilurámico	-	0,5	0,5
	Azufre	3,0	3,0	3,0

Se vulcanizan muestras de ensayo, de 4 mm, producidas a partir de estas mezclas, bajo las condiciones indicadas a continuación, tras lo cual se someten a los siguientes ensa-

tos:

Resistencia a la tracción en (MPa) según DIN 53 504

Alargamiento a la rotura en (%) según DIN 53 504

Módulo en (MPa) según DIN 53 504

5 Dureza Shore-A (Shore) según DIN 53 505

Elasticidad de rebote en (%) según DIN 53 512

Resistencia a la propagación de desgarros en (N) según Pohle

Se obtienen los resultados que se indican en la  
Tabla 1.

10

TABLA 1

Vulcanizado No.		1	2	3	
15	Vulcanización en prensa a 150°C				
	Minutos				
15	Resistencia a la tracción	10'	10,2	9,3	2,3
		20'	10,7	9,9	3,0
		30'	10,5	11,2	3,2
		45'	10,2	10,2	3,4
		60'	10,5	10,1	3,4
20	Alargamiento a la rotura	10'	250	205	20
		20'	195	205	25
		30'	165	235	15
		45'	140	190	20
		60'	170	22	20
20	Dureza Shore a 23°C	10'	81	85	80
		20'	83	85	83
		30'	84	86	85
		45'	86	87	87
		60'	86	88	88
25	Resistencia a la propaga- ción de desgarros	10'	130	161	10
		20'	124	149	10
		30'	135	145	10
		45'	170	150	10

30

Quando se utiliza la combinación aceleradora según  
la invención (mezcla 2), se ahorra la mitad del silano en rela-

ción al ensayo comparativo (mezcla 1). La cantidad total de productos pertenecientes al sistema acelerador desciende desde 9,5 partes en peso a 7 partes en peso.

5 Resultan mejoradas las propiedades mecánicas de los vulcanizados, en particular la dureza Shore. En el caso de que uno de los componentes del sistema quede fuera (mezcla 3, sin guanidina), se obtienen propiedades mecánicas pobres, en especial en cuanto a la resistencia mínima.

EJEMPLO 2

10 En un mezclador interno se preparan las siguientes mezclas:

Mezcla No.	Partes en peso					
	4	5	6	7	8	9
Gauche natural RSS 1	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Solución polibutadieno (catalizador T1	70,0	70,0	70,0	70,0	70,0	70,0
15 Sílice precipitada altamente activa	80,0	80,0	80,0	70,0	80,0	80,0
Plastificante de aceite mineral nafténico	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0
Oxido de zinc	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Cera anti-ozonante	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Antioxidante fenólico	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
20 Anti-ozonante no decolorante	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Acido esteárico	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Silano (III)	4,0	2,0	1,0	1,0	-	-
Disulfuro de dibenzotiazol	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Difenilguanidina	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
25 Disulfuro tetrametiltiurámico	-	-	-	0,5	-	1,0
Monosulfuro tetrametiltiurámico	-	-	0,5	-	1,0	-
Azufre	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0

Se vulcanizan muestras de ensayo, de 4 mm, producidas a partir de estas mezclas, bajo las condiciones indicadas a continuación, tras lo cual se someten a los mismos ensayos descritos en el ejemplo 1.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

TABLA 2

Vulcanizado No.	4	5	6	7	8	9	
Vulcanización en prensa a 150°C							
Minutos							
Resistencia a la tracción	10'	13,8	11,0	11,9	12,4	10,2	9,7
	20'	12,7	12,3	12,1	12,5	10,7	9,3
	30'	12,2	11,5	12,3	12,3	10,3	9,4
	45'	12,2	11,7	11,9	12,4	10,1	9,6
	90'	11,5	10,5	11,3	11,2	9,9	9,5
Alargamiento a la rotura	10'	725	800	625	605	770	740
	20'	660	775	635	630	790	740
	30'	635	715	650	635	815	790
	45'	640	710	645	645	845	810
	90'	660	675	670	650	925	915
Módulo al 300 % de alargamiento	10'	4,2	2,7	4,7	5,0	2,7	2,8
	20'	4,2	3,1	4,6	4,7	2,7	2,7
	30'	4,3	3,3	4,3	4,6	2,5	2,5
	45'	4,1	3,4	4,2	4,4	2,4	2,4
	90'	3,8	3,2	3,8	3,9	2,1	2,0
Elasticidad de rebote	10'	49	46	51	52	48	50
	20'	49	48	50	52	49	49
	30'	49	47	50	52	49	49
	45'	48	46	49	50	49	48
	90'	46	48	46	48	49	47
Resistencia a la propagación de desgarros	10'	295	245	290	260	205	175
	20'	280	280	270	270	205	175
	30'	265	260	255	250	200	170
	45'	255	255	240	250	-	160

La mezcla aceleradora según la invención (mezclas 6 y 7) proporcionan unos grados de reticulación mucho más eleva-

dos que los proporcionados por los aceleradores, que no corresponden a la invención (mezclas 5, 8 y 9). En adición, las mezclas 6 y 7 ahorran la mitad del silano en comparación con la mezcla 5.

5                    Con respecto a su grado de reticulación, la combinación 6 según la invención es prácticamente igual a la combinación 4 que no corresponde a la invención. Sin embargo, la combinación 4 contiene cuatro veces la cantidad de silano, ascendiendo la cantidad total de acelerador a 8 partes en peso, mientras que solamente asciende a 5,5 partes en peso en la combinación 6. Además de una reticulación inadecuada, las mezclas 8 y 9 (que no corresponden a la invención) muestran también unos valores de resistencia pobres.

EJEMPLO 3

15                    En un mezclador interno, se preparan las siguientes mezclas:

Mezcla No.	Partes en peso			
	10	11	12	13
20      Receta básica, véase ejemplo 2				
Silano (IV)	1,0	1,0	1,0	1,0
Disulfuro de dibenzotiazol	2,0	-	4,0	-
Difenilguanidina	2,0	4,0	-	-
25      Monosulfuro de tetrametiltiurámico	0,5	0,5	0,5	0,5
Azufre	3,0	3,0	3,0	3,0

30                    Se vulcanizan muestras de ensayo, de 4 mm, preparadas a partir de estas tres mezclas, bajo las condiciones in-

dicadas a continuación, tras lo cual se ensayaron del mismo modo que en el ejemplo 1.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 3.

TABLA 3

5	Vulcanizado No.	10	11	12	13
	Vulcanización en prensa a 150°C				
	Mínutos				
10	Resistencia a la tracción				
	10'	13,5	13,1	5,4	2,0
	20'	13,0	13,2	7,0	2,2
	30'	13,1	12,6	6,8	2,3
	45'	13,1	12,5	7,2	3,0
	90'	11,8	12,8	7,0	4,8
	Alargamiento a la rotura				
	10'	640	890	580	310
	20'	630	880	640	330
	30'	630	840	610	370
	45'	650	790	600	440
	90'	660	740	570	520
15	Módulo a un alargamiento del 300 %				
	10'	5,2	3,4	2,9	2,0
	20'	5,1	3,4	3,2	2,0
	30'	5,1	3,6	3,4	2,2
	45'	4,3	3,8	3,5	2,3
	90'	4,3	3,8	3,6	2,9
20	Elasticidad de rebote				
	10'	49	47	43	42
	20'	49	47	43	44
	30'	47	47	41	42
	45'	48	48	41	44
	90'	47	49	44	48
25	Resistencia a la propagación de desgarros				
	10'	300	290	90	40
	20'	290	290	100	40
	30'	320	280	120	40
	45'	300	270	120	50
	90'	250	240	110	80

La mezcla aceleradora según la invención (mezcla 10) proporciona el grado de reticulación (módulo) más elevado y el mejor valor de resistencia. La mezcla 11 no corres-

ponde a la invención. El tiazol queda fuera y, en su lugar, se incrementa la cantidad de guanidina. Por consiguiente, el contenido en acelerador total es idéntico al de la mezcla 10. El grado de reticulación se reduce distintivamente, tal y como se refleja tanto en el valor de deformación como en el alargamiento a la ruptura. En el caso de que la guanidina quede fuera y se incremente en consecuencia la cantidad de tiazol, las propiedades llegan a ser incluso más pobres (mezcla 12). Las propiedades más pobres se obtienen cuando quedan fuera tanto el tiazol como la guanidina (mezcla 13).

#### EJEMPLO 4

Si el ensayo se efectúa del mismo modo que en el ejemplo 2 con solo una alteración de la receta básica en relación a obtener valores de dureza más grandes (90 en lugar de 80 partes en peso de carga y 40 en lugar de 60 partes en peso de plastificante), el módulo obtenido es idéntico al conseguido en el ejemplo 2. La mezcla aceleradora según la invención (similar a la mezcla 6) proporciona un módulo de 7,3 MPa (vulcanización durante 30 minutos a 150°C). Los aceleradores que no corresponden a la invención (similares a las mezclas 5 y 8) producen un módulo de solamente 5,9 MPa y 4,5 MPa, respectivamente.

#### N O T A =====

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el nº P 24 29 818.8 de 21 de

juno de 1.974; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA VULCANIZAR CAUCHOS CONTENIENDO CARGAS LIGERAS, caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para vulcanizar cauchos conteniendo cargas ligeras, caracterizado porque comprende vulcanizar el caucho con azufre, óxido de zinc, ácido esteárico y, en una cantidad de 2 a 15 partes en peso por 100 partes en peso del caucho, una mezcla aceleradora consistente en (a) 0,1 a 4 partes en peso de un silano correspondiente a la fórmula:



en donde  $R_1$  representa un radical hidrocarburo,  $R_2$  representa un radical hidrocarburo conteniendo azufre monovalente y  $R_3$  representa un radical hidrocarburo conteniendo azufre divalente; (b) 1 a 4 partes en peso de un acelerador tiazólico; (c) 1 a 4 partes en peso de un acelerador guanidínico; y (d) 0,1 a 1 partes en peso de un acelerador tiurámico.

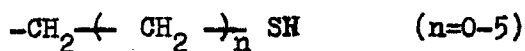
2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el azufre está presente en una cantidad de 1 a 6 partes por ciento.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la carga ligera es sílice precipitada, caolín duro, caolín blando, creta o creta silicea.

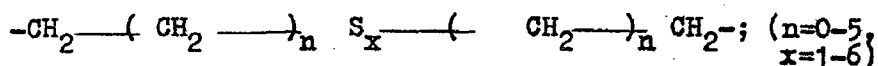
4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la carga comprende de 20 a 100 partes en peso del caucho.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-

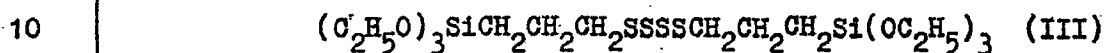
terizado porque en las fórmulas del silano de la mezcla aceleradora, R<sub>1</sub> es un radical alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, R<sub>2</sub> es un radical de fórmula



5 y R<sub>3</sub> es un radical de fórmula



6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 5, caracterizado porque el silano corresponde a la fórmula (III) ó (IV):



7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 5 y 6, caracterizado porque el acelerador tiazólico (b) es mercaptobenzotiazol, mercaptobenzotiazol de zinc, disulfuro de dibenzotiazilo, N-ciclohexil-sulfenamido-2-benzotiazol, N-terc-butyl-sulfenamida-2-benzotiazol o N-morfolino-tio-2-benzotiazol; el acelerador guanidínico (c) es difenilguanidina, di-o-tolilguanidina u o-tolil-biguanida; y el acelerador tiurámico (d) es monosulfuro tetrametiltiurámico, disulfuro tetrametiltiurámico, disulfuro tetraetiltiurámico, disulfuro dimetildifeniltiurámico o tetrasulfuro bis-pentametiltiurámico.

8.- Procedimiento para vulcanizar cauchos conteniendo cargas ligeras, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 2 OCT. 1975  
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.  
L. GÓMEZ ACEBO Y MOJER