



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo
con las disposiciones que figuran en la pre-
sentación y según el con-
tenido de la memoria adjunta.

20 NOV. 1978

ES	(11) NUMERO	(10) A1
	(21) 448.971	
	(22) FECHA DE PRESENTACION	
	16.6.76	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08K	
(54) TITULO DE LA INVENCION		
"Procedimiento para mejorar el efecto reforzante en polímeros"		
(71) SOLICITANTE (S)		
Consejo Superior Investigaciones Científicas		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Serrano, 117 - Madrid		
(72) INVENTOR (ES)		
Dr. D. Luis González Hernández, Dr. D. Luis María Ibarra Rueda y Dña. Celia Chamorro Antón		
(73) TITULAR (ES)		
Consejo Superior Investigaciones Científicas		
(74) REPRESENTANTE		
D. Javier Trueba Gutiérrez		



MEMORIA DESCRIPTIVA

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 puede venir dada por las diferencias en la superficie entre las mismas, que conduce a una mayor afinidad entre la carga y el polímero, con el consiguiente aumento en el poder reforzante.

En los últimos años han sido ensayados diferentes métodos para mejorar la afinidad o actividad de las cargas inorgánicas, a base de silicatos, por adición de sustancias químicas a las mezclas de partida.

En general, las cargas inorgánicas se pueden clasificar en reforzantes, semirreforzantes y diluyentes, clasificación igualmente válida en lo que respecta al valor económico de las mismas. Las cargas diluyentes presentan bajos precios de costo pero sin embargo, las propiedades de los productos acabados son muy inferiores a las reforzantes.

En la presente invención se propone un procedimiento que trata de dar respuesta a los aspectos anteriormente citados y que consiste en emplear cargas inorgánicas para obtener propiedades mecánicas en polímeros lo más similares a las de los negros de humo.

Descripción del procedimiento

La presente invención se refiere al empleo de Sepiolita como nueva carga reforzante de polímeros y a la misma en presencia de un agente de acoplamiento.

El efecto reforzante cuando la Sepiolita se emplea con un agente de acoplamiento se debe a la reacción entre éste y la Sepiolita a través de los grupos silanoles del mineral y los grupos -OR de aquel. Posteriormente durante el curado o la vulcanización del polímero se produce la reacción entre la carga y el polímero, actuando el agente de acoplamiento como puente de unión entre ambos.

Los agentes de acoplamiento son silanos de fórmula general



donde R' pueden ser grupos orgánicos reactivos tales como amino, mercapto, vinil, epoxi, etc., unidos generalmente al átomo de silicio por una corta cadena alquílica.

El posible esquema del mecanismo de reacción entre el agente de acopla



Las propiedades mecánicas obtenidas fueron las siguientes:

	Caolin	Sepiolita
5		
10		

Ejemplo 2:

La formulación de la mezcla empleada fue la siguiente:

	SBR	100
15	Oxido de zinc	4
	Acido esteárico	2.5
	Aceite mineral parafínico	5
	Carga	50
	Dietilenglicol	5
20	MBTS	1.5
	TMTD	0.75
	Azufre	2

los valores de las propiedades tecnológicas de la mezcla que consideramos testigo, en la que se ha incorporado Ultrasil VN3 por ser una carga inorgánica de las que se consideran reforzantes, se comparan con los de la mezcla en las que se ha sustituido el Ultrasil VN3 por Sepiolita y se le ha añadido un agente de acoplamiento.

Las propiedades mecánicas obtenidas fueron las siguientes:

	Ultrasil VN3	Sepiolita
30		



	Alargamiento a rotura (%)	580	380
	Dureza Shore	78-80	72
	Resistencia al desgarro (kg/cm^2)	47.3	69.6
	Pérdida por abrasión (mm^3)	119	124
5	Deformación remanente por compresión (%)	27.5	19.2
	Resiliencia (%)	35	45.5

Ejemplo 3

La formulación de la mezcla empleada es igual que en el ejemplo anterior, variando la cantidad de carga, que en este caso fue de 70 ppcc. Como testigo de comparación se eligió también la carga reforzante, Ultrasil VN3. La Sepiolita lleva un agente de acoplamiento para mejorar las propiedades tecnológicas.

	Ultrasil VN3	Sepiolita	
	Tiempo de vulcanización 150°C (min)	15	15
	Módulo 100 % (kg/cm^2)	34	75
15	Módulo 300 % (kg/cm^2)	52	127
	Carga de rotura (kg/cm^2)	127	135
	Alargamiento a rotura (%)	644	358
	Dureza Shore	95	79
	Resiliencia	34	34
20	Abrasión, Pérdida por (mm^3)	133	108
	Resistencia al desgarre (kg/cm^2)	63.5	97
	Deformación remanente (%)	84	19

El efecto reforzante de la sepiolita, cuando se emplea sin agente de acoplamiento, viene mejorado si se adsorbe sobre su superficie un "activador" de la reacción de vulcanización, del tipo de la trietanolamina (TEA). El método de adsorción se realiza por adición del "activador" en una suspensión de Sepiolita en un disolvente orgánico. Una vez adsorbida se recupera la carga por filtración y se seca.

A continuación se expone un ejemplo, en el cual se comparan en dos mezclas de caucho natural, el efecto que produce en una, la Sepiolita con trietanolamina adsorbida previamente (Mezcla 1), y en otra, en que la Sepiolita y la trietanolamina se incorpora al caucho por separado en el mezclador (Mezcla 2). La formulación empleada fue la siguiente:



	<u>Mezcla 1</u>	<u>Mezcla 2</u>
	100	100
	5	5
	1	1
5	0.8	0.8
	30	2
	-	30
	-	10
	2.5	2.5

10 Las propiedades mecánicas obtenidas fueron las siguientes:

	<u>Mezcla 1</u>	<u>Mezcla 2</u>
	42	28
	112	84
	244	200
15	282	247
	543	552
	63	43

Normas de ensayo:

20 Las diferentes mezclas se prepararon en un mezclador de cilindros de 140 x 300 mm que giran a 24 y 38 rpm (relación de fricción 1: 1.17).

25 Los ensayos físicos se llevaron a cabo a temperatura ambiente según las siguientes normas: carga de rotura, alargamiento a rotura y módulos, sobre halterio tipo LL según UNE 53 510 primera R. Dureza Shore, según UNE 53 130. La vulcanización de las distintas mezclas se hizo a 150°C según UNE 53 522. La resistencia al desgarro según UNE 53 516-75. Pérdidas por abrasión según UNE 53 527. Deformación remanente por compresión, UNE 53 511-74. Resiliencia a rebote según DIN 53 512. Los tiempos de vulcanización óptimos se calcularon en un Curómetro Wallace. En la formulación, los ingredientes de la mezcla se dan en parte en peso.

30

REIVINDICACIONES

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

exclusiva de:

5 1) "PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR EL EFECTO REFORZANTE EN POLIMEROS" caracterizado porque se mezcla el polímero con sepiolita sólo o en presencia de un agente de acoplamiento del tipo de los silanos; durante la mezcla tiene lugar la reacción entre los grupos silanoles del mineral y los grupos OR de los silanos; posteriormente esta mezcla se somete a curado o vulcanización y durante esta operación tiene lugar la reacción entre la sepiolita y el polímero, actuando el agente de acoplamiento, cuando lo hay, como puente de unión entre ambos, lo que conduce a una mejora de las propiedades tecnológicas de los mismos.

10 2) Un procedimiento, según reivindicación anterior, y caracterizado por el empleo de Sepiolitas, como cargas en polímeros, previamente cubiertas por adsorción con trietanolamina o derivados amínicos, lo que conduce a una mejora de las propiedades tecnológicas de los mismos.

15 3) "PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR EL EFECTO REFORZANTE EN POLIMEROS", tal y como se describe en el cuerpo de esta memoria y reivindicaciones que consta de 7 páginas escritas por una sola cara.

20



