

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	455854	10	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION			

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 26 13 126.0	27 marzo 1976	Alemania
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
64 TITULO DE LA INVENCION		
"Procedimiento para el apresto antiestático de caucho"		
71 SOLICITANTE (ES)		
Hoechst Aktiengesellschaft		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
D 6230 Frankfurt/Main-80, Alemania		
72 INVENTOR (ES)		
DR. JOACHIM WORTMANN, DR. FRANZ-JOSEF DANY, DR. JOACHIM KANDLER, y HANS PETER BEU.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. Carlos Fernández Candelas		

El invento concierne a un procedimiento para el apresto antiestático de caucho por mezclado del caucho así como eventualmente de otras sustancias aditivas con un negro de humo conductor, sometido a preparación de modo especial, y por transformación de la mezcla mediante vulcanización y conformación del caucho.

El caucho vulcanizado, preparado por vulcanización de caucho natural o sintético, se caracteriza en forma pura por buenas propiedades aislantes eléctricas. En determinados casos se desea, no obstante, por razones de seguridad, que en el caso de la utilización de caucho vulcanizado éste posea una cierta capacidad de evacuación de corriente eléctrica con el fin de evitar una formación de carga estática y una subsiguiente descarga eléctrica repentina. Existe un comportamiento antiestático de materiales (de trabajo) cuando la resistencia eléctrica superficial determinada según la norma DIN 53.596 del material (de trabajo) no excede de 10^9 ohmios. Objetos fabricados a partir -- de caucho antiestático son, por ejemplo, cintas transportadoras en instalaciones mineras o material para calzados y trajes protectores del personal médico en salas de operaciones, es decir que se necesitan siempre materiales (de trabajo) antiestáticos allí donde las chispas de descarga signifiquen un riesgo.

En la transformación de caucho es sabido desde hace mucho tiempo, para mejorar la conductividad -

eléctrica y diversas propiedades mecánicas, incorporar
en el caucho negros de humo preparados de un modo espe-
cial. En tales casos se comprobó que para lograr un -
suficiente efecto antiestático se necesitan considera-
5 bles cantidades de negro de humo, con lo cual resultan
elevados costes, largos tiempos para su incorporación
y una disminución de las propiedades originales, espe-
cialmente del alargamiento a la rotura.

Se ha encontrado ahora que en el caso de uti-
10 lizarse el negro de humo previamente tratado, según el
invento, para el apresto antiestático de caucho, se --
pueden superar las desventajas de los negros de humo -
empleados hasta ahora para el mismo fin, siendo ya su-
ficientes cantidades de negro de humo relativamente pe-
15 queñas para lograr el efecto deseado.

Por consiguiente, es objeto del invento un -
procedimiento para el apresto antiestático de caucho -
por mezclado de caucho así como eventualmente de otras
sustancias aditivas con un negro de humo conductor y--
20 por transformación de la mezcla mediante vulcanización
y conformación del caucho, el cual procedimiento está
caracterizado porque el negro de humo conductor posee
un índice de adsorción de agua (índice AS) de 15-35, -
una resistencia eléctrica específica a una presión de
25 compresión de 100-180 atmósferas absolutas, de 10^{-1} has-
ta 10^{-3} ohmios. cm, una densidad aparente de 100-180 -
g/litro así como una superficie según BET de 100-1000
 $m^2/g.$; porque para su preparación una suspensión acuosa

de negro de humo con un índice AS mayor de 15, que se
había obtenido por conversión térmica de hidrocarburos
líquidos a la temperatura ambiente en presencia de -
oxígeno o de gases con contenido de oxígeno y vapor -
5 de agua a 1.200 hasta 2.000°C y presiones de 1 a 80 -
atmósferas absolutas, así como por subsiguiente lava-
do con agua del gas de reacción que contiene negro de
humo, se había mezclado intensamente durante 1 a 20 mi-
10 nutos con hidrocarburos alifáticos ó cicloalifáticos
líquidos susceptibles de evaporarse, a temperaturas de
5-120°C y presiones de 1 a 20 atmósferas absolutas en
fase líquida con una actividad de iones hidrógeno de
pH 7-10, el negro de humo se había separado con respec-
to del líquido, se había liberado de hidrocarburos y
15 de agua por calentamiento, y a continuación se había -
atemperado durante 2 a 30 minutos a una temperatura de
200 hasta 2.200°C, y porque el negro de humo es agre-
gado al caucho o a la mezcla para caucho en una canti-
dad de aproximadamente 5 a 40% en peso, referido a la
20 cantidad de caucho.

Según el procedimiento de acuerdo con el --
invento se pueden prestar antiestáticamente cauchos
naturales y cauchos sintéticos, ascendiendo la canti-
dad del negro de humo incorporado en la mezcla, prefe-
25 riblemente, a 10-20% en peso, referido a la cantidad
de caucho. La mezcla, obtenida en tal caso, de caucho
y negro de humo así como eventualmente otras sustancias
aditivas y auxiliares de transformación, puede ser mol

deada y vulcanizada de modo conocido. Como sustancias aditivas y auxiliares de transformación han de entenderse, por ejemplo, aceleradores de la vulcanización, -- plastificantes, estabilizadores o lubricantes.

5 En particular, acerca del negro de humo empleado según el procedimiento de acuerdo con el invento o de su obtención hay que hacer observar además lo que sigue:

10 Como productos de partida para la prepara--
ción del negro de humo según el invento se pueden utilizar, por ejemplo, hidrocarburos de alto punto de --
ebullición, tales como aceite combustible pesado. Es-
tos últimos son quemados de modo conocido a aproxima-
damente 1.400°C con aplicación de presión, y a partir
15 de los gases de combustión se separa el negro de humo
mediante lavado con agua. La suspensión acuosa de ne'
gro de humo que resulta en tal caso, que posee un valor
de pH de 7-10 y por cada litro de suspensión contiene
aproximadamente 5 a 40 g de negro de humo, es mezclada
20 intensamente con hidrocarburos susceptibles de ser eva
porados con un punto de ebullición preferiblemente de
30 a 90°C, tales como por ejemplo bencina, y a conti-
nuación el negro de humo es separado de la fase líqui
da. A continuación, el negro de humo es secado a apro
25 ximadamente 200°C y después de ello es atemperado du-
rante 5 a 15 minutos en presencia de nitrógeno, hidró
geno o monóxido de carbono a una temperatura, preferi
blemente, de 400-1000°C. El atemperamiento del negro

de humo se puede llevar a cabo también en presencia -, de cloro gaseoso, cloruro de hidrógeno o compuestos - que desprenden halógenos, a las temperaturas antes -- mencionadas.

5 La incorporación del negro de humo en el -- caucho puede tener lugar de modo usual, eventualmente junto con otras sustancias aditivas o auxiliares de - transformación, por ejemplo en un mecanismo de rodi-- llos mezcladores o en una amasadora. La mezcla prepa 10 rada de este modo puede ser vulcanizada, eventualmen- te al mismo tiempo que se efectúa la conformación.

 El procedimiento de acuerdo con el invento ha de ser designado como técnicamente avanzado en com 15 paración con los procedimientos conocidos en la espe- cialidad, toda vez que el negro de humo añadido al cau- cho produce una disminución hasta ahora no lograda de de la resistencia eléctrica superficial y de aislamien- to del caucho, mejorándose al mismo tiempo en un gra- do hasta ahora desconocido las propiedades mecánicas 20 del caucho. Este ventajoso efecto técnico resulta del tratamiento previo especial del negro de humo emplea- do o de su suspensión acuosa con hidrocarburos alifá- ticos o cicloalifáticos susceptibles de ser evaporados.

 El procedimiento de acuerdo con el invento 25 se explicará con mayor detalle con ayuda de los si--- guientes ejemplos:

 Como producto de partida para la preparación del negro de humo según el invento sirvió un negro de

humo, que había resultado en la conversión térmica de
aceite combustible pesado con oxígeno y vapor de agua
a 1.400°C y 50 atmósferas absolutas de presión, y el
subsiguiente lavado con agua de los gases del reactor
5 que contienen negro de humo en forma de suspensión acuosa
con un contenido de 15 g de negro de humo por litro
de suspensión.

A partir de 200 litros de la suspensión acuosa
de negro de humo con un valor de pH de 9 se separó
10 negro de humo en un recipiente con mecanismo de agitación
por adición de 6 kg de bencina (margen de ebullición
30-90°C) a una temperatura de 25°C, una presión
de 1,2 atmósferas absolutas y una duración de la agi-
tación de 10 minutos. El material a granel obtenido
15 consistía en 20% en peso de negro de humo, 40% en peso
de bencina y 40% en peso de agua.

El material a granel fué calentado a 200°C
para la eliminación de bencina y agua, obteniéndose -
3 kg de negro de humo seco. El negro de humo exento
20 de agua y bencina fué dividido en varias muestras, y
las muestras individuales fueron atemperadas durante
60 minutos en atmósferas de nitrógeno a diversas tem-
peraturas entre 230°C y 1.800°C.

Las muestras de negro de humo preparadas del
25 modo antes descrito, cuyas propiedades están reprodu-
cidas en la tabla 1, fueron incorporadas en distintos
cauchos y después de la vulcanización se midieron la
resistencia eléctrica de aislamiento y la resistencia

eléctrica superficial, la resistencia mecánica a la rotura, el módulo 300, el alargamiento a la rotura y dureza Shore A.

5. La determinación de las resistencias eléctricas de aislamiento y superficial se efectuó según la norma DIN 53.596. Modo de indicación de los resultados:

- a) Resistencia eléctrica de aislamiento (Ohm. cm)
- b) Resistencia eléctrica superficial (Ohm)

10 La resistencia mecánica a la rotura, el módulo 300 así como el alargamiento a la rotura fueron medidos según la norma DIN 53.504. Modo de indicación de los resultados:

- a) Resistencia mecánica a la rotura (Kp/cm^2)
- 15 b) Módulo 300 (Kp/cm^2)
- c) Alargamiento a la rotura (%)

La dureza Shore fué determinada según la norma DIN 53.505. Modo de indicación de los resultados en ($^{\circ}$ Shore A).

20 Ejemplo 1 (Según el invento)

En un mecanismo de rodillos con una fricción de 1:1,25 se preparó, a una temperatura de 90°C, la siguiente mezcla para caucho:

	Caucho natural, láminas ahumadas	100 partes en peso		
25	Acido esteárico	1	"	"
	Fenil- ζ -naftilamina	1	"	"
	Naphtholen ZD ^(R) (Bayer Aktien-			
	gesellschaft, Leverkusen)	3	"	"

	Oxido de zinc, activo	4	partes en peso
	Flor de azufre	2,5	" "
	Difenilguanidina	0,2	" "
	Disulfuro de 2-dibenzotiacilo	1	" "
5	Negro de humo, atemperado a 400°C	10	" "

A continuación, la mezcla para caucho fué - calentada durante 25 minutos a 135°C y vulcanizada.

En la antedicha receta el ácido esteárico sir ve como agente dispersante, la fenil- ϕ -naftilamina sirve como agente protector contra el envejecimiento. 10 El Naphtholen ZD^(R) es un plastificante no polar usual en el comercio, preparado a base de petróleo. El oxido de zinc activo sirve para la activación de la vulca nización y además de ello es un material de carga reti culante. El azufre en calidad de reticulador mejora las 15 propiedades físicas del producto vulcanizado. Final--- mente, la difenilguanidina y el disulfuro de 2-dibenzo tiacilo constituyen aceleradores de la vulcanización.

Las propiedades físicas y eléctricas del -- 20 producto vulcanizado están recopiladas numéricamente en la tabla 2.

Los datos para la caracterización del negro de humo empleado están contenidos en la tabla 1.

Ejemplos 2 - 4 (Según el invento)

25 Se procedió análogamente al Ejemplo 1, pero las mezclas para caucho individuales contenían 20, 30 ó 40 partes en peso de negro de humo por cada 100 par tes en peso de caucho.

Las propiedades físicas y eléctricas de los correspondientes productos vulcanizados están recopiladas numéricamente en la tabla 2.

Ejemplos 5 - 10 (Según el invento)

5 Se prepararon productos vulcanizados de caucho con contenido de negro de humo análogamente al --
Ejemplo 1, pero los negros de humo empleados habían --
10 sido atemperados a 230°C, 300°C, 600°C, 1.000°C, 1.500°C y 1.800°C. Las propiedades eléctricas y físicas de los productos vulcanizados preparados están recopiladas numéricamente en la tabla 2. Los datos característicos de los negros de humo atemperados a distintas temperaturas están contenidos en la tabla 1.

Ejemplo 11 (Ejemplo comparativo)

15 Se preparó un producto vulcanizado de caucho análogamente al Ejemplo 1, empleándose no obstante el negro de humo de llama Flammruss 101^(R) (firma Degussa, Frankfurt/Main). El Flammruss 101^(R) está caracterizado por una superficie según BET de 21 m²/g y una resistencia eléctrica específica a 300 atmósferas absolutas de 0,04 ohmios. cm. La suspensión acuosa del negro de humo posee un valor de pH de 7.

20 Las propiedades eléctricas y físicas del --
producto vulcanizado obtenido se pueden ver en la tabla 2.

Ejemplo 12 (Ejemplo comparativo)

Se preparó un producto de caucho vulcanizado análogamente al Ejemplo 1, pero se empleó el negro de

humo de horno especial Corax L^(R) (firma Degussa, -- Frankfurt/Main). El Corax L^(R) posee una superficie según BET de 150 m²/g. El valor del pH de la suspensión acuosa de negro de humo es 7.

5 Las propiedades eléctricas y físicas del producto vulcanizado preparado pueden verse en la tabla 2.

Ejemplo 13 (Ejemplo comparativo).

10 Análogamente al Ejemplo 1 se preparó un producto vulcanizado de caucho, empleándose no obstante un negro de humo de acetileno consolidado con la designación Acetogen^(R) (antes firma Knapsack AG, Knapsack bei Köln, ahora firma Hoechst AG, Frankfurt/Main). El negro de humo Acetogen^(R) posee una superficie según BET de 70 m²/g y un índice de adsorción de agua de 15 22 ml/5 g. El índice de adsorción se obtiene por medio de la cantidad en ml de una mezcla de agua y acetona (9:1) que es precisamente necesaria para moldear una única bola a partir de 5 g de negro de humo en un matraz de fondo redondo por rotación permanente.

20 Las propiedades eléctricas y físicas del caucho vulcanizado preparado están representadas en la tabla 2.

Ejemplo 14 (Ejemplo comparativo)

25 Análogamente al Ejemplo 1 se preparó un producto vulcanizado de caucho, pero renunciándose a la adición de negro de humo en la receta. Las propiedades eléctricas y físicas del producto vulcanizado obtenido pueden verse en la tabla 2.

Ejemplo 15. (Según el invento)

Una mezcla para caucho sintético fué preparada en un mecanismo de rodillos con una fricción de 1:1,25 a 100°C, por mezclado de las siguientes sustancias:

5

Caucho de estireno-butadieno (Buna 1.500^(R) de la firma Chemische Werke Hüls AG, Marl) 100 partes en peso

Acido esteárico	2,5	"	"
Fenil- β -naftilamina	1,0	"	"
10 Oxido de zinc, activo	3,0	"	"
Disulfuro de 2-dibenzotiacilo	1,5	"	"
Difenilguanidina	0,5	"	"
Flor de azufre	2,5	"	"
Negro de humo, atemperado a 400°C	20,0	"	"

15

A continuación, la mezcla fué vulcanizada por calentamiento durante 20 minutos a 150°C. Los resultados de medición de los ensayos eléctricos y físicos del producto vulcanizado están representados en la tabla 3.

Ejemplo 16 (Ejemplo comparativo)

20

Se preparó un producto vulcanizado a base de caucho sintético análogamente al Ejemplo 15, pero añadiéndose a la mezcla de partida Flammruss 101^(R). Los resultados de medición obtenidos al ensayar eléctrica y físicamente el producto vulcanizado pueden verse en la tabla 3.

25

Ejemplo 17 (Ejemplo comparativo)

Análogamente al Ejemplo 15 se preparó un producto vulcanizado de caucho sintético, pero empleando-

se como negro de humo Corax L^(R). Los datos de medición eléctricos y físicos del producto vulcanizado obtenido pueden verse en la tabla 3.

Ejemplo 18 (Ejemplo comparativo)

5 Se preparó análogamente al Ejemplo 15 un --
producto vulcanizado de caucho sintético, pero consis-
tiendo el componente de negro de humo en negro de humo
Acetogen^(R). Los resultados de medición eléctricos y
físicos del producto vulcanizado obtenido están conte-
10 nidos en la tabla 3.

Ejemplo 19 (Ejemplo comparativo)

Se preparó análogamente al Ejemplo 15 un --
producto vulcanizado de caucho sintético, renunciándo-
se no obstante al empleo de negro de humo. Los datos
15 eléctricos y físicos del producto vulcanizado obteni-
do están representados en la tabla 3.

A partir de las tablas 2 y 3 se deduce que,
a igualdad de cantidades de negro de humo en el caucho,
el negro de humo de acuerdo con el invento disminuye
20 considerablemente la resistencia eléctrica de aisla-
miento y superficial del caucho en comparación con --
caucho exento de negro de humo o caucho mezclado con
tipos conocidos de negro de humo, y por consiguiente
es técnicamente superior a los tipos conocidos de ne-
25 gro de humo.

Al mismo tiempo, por la adición del negro de
humo según el invento al caucho no se modifican des-
ventajosamente sus propiedades físicas, sino que inclu-
so se mejoran parcialmente.

TABLA 1

Ejemplo	Temperatura de atemperamiento (° C)	Superficie según BET (m ² /g)	Valor de pH de la suspensión acuosa	Índice de adsorción de agua (ml/ 5 g)
1-4 y 15	400	690	9,2	32,0
5	230	690	7,9	32,5
6	300	690	7,9	31,0
7	600	670	8,2	29,0
8	1000	640	9,7	25,0
9	1500	260	9,2	21,5
10	1800	160	9,4	20,0

T A B L A 2

Ejemplo	Partes en peso de humo (g)	Resistencia eléctrica de aislamiento (Ohm. cm)	Resistencia eléctrica superficial (Ohm)	Resistencia mecánica a la rotura (Kp/cm ²)	Carga con 300% de alargamiento (Kp/cm ²)	Alargamiento a la rotura (%)	Dureza Shore A
1	10	1 · 10 ⁷	4 · 10 ⁵	342	43	650	53
2	20	40	1 · 10 ³	325	64	640	58
3	30	10	100	310	89	620	62
4	40	2	17	286	125	590	72
5	10	1 · 10 ⁵	5 · 10 ⁵	321	36	640	51
6	10	1 · 10 ⁵	1 · 10 ⁵	346	42	650	53
7	10	5 · 10 ⁴	1 · 10 ⁴	353	46	645	56
8	10	1 · 10 ⁵	6 · 10 ⁵	346	42	650	53
9	10	1 · 10 ⁷	2 · 10 ⁵	342	41	655	51
10	10	1 · 10 ⁷	4 · 10 ⁵	339	40	650	52
11	10	10 ¹⁴	10 ¹⁴	320	49	615	52
12	10	10 ¹⁴	10 ¹³	326	45	635	51
13	10	10 ¹⁴	10 ¹³	301	38	610	53
14	0	10 ¹⁴	10 ¹⁴	315	23	660	47

T A B L A 3

Ejemplo	Partes en peso de negro de humo (g)	Resistencia eléctrica de aislamiento (Ohm.cm)	Resistencia eléctrica superficial (Ohm)	Resistencia mecánica a la rotura 2 (Kp/cm ²)	Carga con 300% de alargamiento (Kp/cm ²)	Alargamiento a la rotura (%)	Dureza Shore A
15	20	24 ¹¹	9,5 · 10 ³	223	47	510	60
16	20	> 10 ¹¹	>	165	40	470	62
17	20	1 · 10 ¹¹	1 · 10 ¹¹	175	38	490	59
18	20	> 10 ¹¹	>	114	36	430	61
19	0	> 10 ¹¹	>	29	11	440	44

----- REIVINDICACIONES -----

1^a.- Procedimiento para el apresto antiestático de caucho por mezclado del caucho así como eventualmente de otras sustancias aditivas con un negro de humo conductor y por transformación de la mezcla mediante vulcanización y conformación del caucho, caracterizado porque el negro de humo conductor posee un índice de adsorción de agua (índice AS) de 15-35, una resistencia eléctrica específica, a una presión de --- compresión de 100-180 atmósferas absolutas, de 10^{-1} - hasta 10^{-3} ohmios. cm, una densidad aparente de 100-180 g/litro así como una superficie según BET de 100-1000 m²/g; porque para su preparación una suspensión acuosa de negro de humo con un índice AS mayor de 15, que se había obtenido por conversión térmica de hidrocarburos líquidos a la temperatura ambiente en presencia de oxígeno o de gases con contenido de oxígeno y vapor de agua a 1.200 hasta 2.000°C y presiones de 1 a 80 atmósferas absolutas, así como por subsiguiente lavado con agua del gas de reacción que contiene negro de humo, se había mezclado intensamente durante 1 a 20 minutos con hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos líquidos susceptibles de evaporarse, a temperaturas de 5-120°C y presiones de 1 a 20 atmósferas absolutas en fase líquida con una actividad de iones hidrógeno de pH 7-10, el negro de humo se había separado con respecto del líquido, se había liberado de hidrocarburos y de agua por calentamiento y a con-

5 tinuación se había atemperado durante 2 a 30 minutos a una temperatura de 200 a 2.200°C, y porque el negro de humo es agregado al caucho o a la mezcla para caucho en una cantidad de aproximadamente 5 a 40% en peso, referido a la cantidad de caucho.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en calidad de caucho se emplean caucho natural o caucho sintético.

10 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque el negro de humo - conductor es mezclado con el caucho o con la mezcla - para caucho en una cantidad de 10 a 20% en peso, referido a la cantidad de caucho.

15 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque como sustancias aditivas se utilizan aceleradores de la vulcanización, - estabilizadores, plastificantes o lubricantes.

20 5ª.- "PROCEDIMIENTO PARA EL APRESTO ANTISTÁTICO DE CAUCHO".

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara

Madrid, 71 FEB 1977

CARLOS FERRAZ CANDELA

