

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(10) ES	(11) NÚMERO 468274	(19) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 28-3-78	

-6 NOV. 1978

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NÚMERO 276.158	(32) FECHA 14-4-77	(33) PAIS Canadá
---	-----------------------	---------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08T; C08L	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(54) TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE VULCANIZADOS CAUCHOIDES".

(71) SOLICITANTE (S) POLYSAR LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Sarnia, Ontario, Canadá N7T 7M2
--

(72) INVENTOR (ES) Douglas Cameron Edwards y Kyosaku Sato.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ	(P.- 68.295)
--	--------------

lfg

Este invento se dirige a vulcanizados cauchoides cargados con sílice mejorados. En particular, el polímero de vulcanizado cargado con sílice contiene ciertos grupos seleccionados que se hacen interaccionar con la sílice.

Los efectos debidos a la presencia de cargas en vulcanizados de polímeros son bien conocidos. La comparación de un vulcanizado de goma con un vulcanizado cargado muestra las características mejoradas de resistencia y desgaste en el vulcanizado cargado cuando la carga empleada pertenece a la clase conocida como cargas reforzantes. Los tipos de cargas que pueden ser asociados con los polímeros son de naturaleza bastante diversa, dependiendo principalmente la selección del tipo de carga, de las propiedades requeridas por el vulcanizado derivado de dichos polímeros, pero se dividen normalmente en tipos reforzantes y no reforzantes. Del grupo de las cargas reforzantes, los dos que han recibido mayor atención son los diversos negros de humo y las sílices. De estos dos tipos, el negro de humo es el más dominante debido al precio y al balance global de las propiedades del vulcanizado.

Ha existido un deseo de mejorar las características de vulcanizados cargados con sílice y hacerlos muy equivalentes a los vulcanizados cargados con negro de humo. Este deseo procede parcialmente del hecho de que los vulcanizados ligeramente coloreados, que evidentemente no pueden contener negro de humo, tienen un lugar determinado en el mercado y parcialmente de que esta sílice no depende, en principio, del empleo de hidrocarburos para su fabricación. Por lo tanto es oportuno cualquier intento de mejorar las propiedades de los vulcaniza-

dos cargados con sílice para igualar más precisamente las propiedades de los vulcanizados cargados con negro de humo y satisfacería una necesidad admitida desde hace mucho tiempo por la industria.

Los vulcanizados obtenidos a partir de polímeros cargados con sílice, aunque tienen ciertas propiedades útiles, se sabe que son deficientes debido a que son acartonados, que puede describirse como una rigidez a alargamientos cortos y falta de elasticidad, y debido a deformación por tracción elevada, pudiendo evitarse ambas deficiencias en vulcanizados cargados con negro de humo.

En los intentos para superar alguna de las deficiencias asociadas al empleo de cargas de sílice en polímeros, la sílice se ha tratado con un número de productos químicos para modificar la naturaleza química de la superficie de las partículas de sílice. Así, la sílice se ha tratado con diazometano, con alcoholes y con una gama de organo-silanos que incluyen, por ejemplo, trimetilclorosilano. Sin embargo, estos tratamientos, aunque conducen a mejoras menores, no tuvieron éxito en superar las deficiencias globales.

Otros compuestos químicos han sido mezclados con los sistemas de sílice-polímero por una razón diferente. La sílice, debido a su superficie muy absorbente, tiende a absorber preferiblemente los agentes de curado químicos empleados normalmente lo que conduce a un sub-curado durante la etapa de vulcanización. Con el fin de superar este problema, se han añadido durante las etapas de amasado ciertos productos químicos tales como glicoles, por ejemplo dietilenglicol o poli(etilenglicol),

aminas, por ejemplo trietanolamina y guanidinas, lo que permite el empleo de niveles normales de agentes de curado para alcanzar el nivel esperado de curado. Las deficiencias globales antes mencionadas se encuentran todavía en dichos vulcanizados.

Ninguno de estos tratamientos químicos o aditivos químicos han superado las deficiencias asociadas al empleo de sílice como carga en los vulcanizados polímeros.

Una mejora más reciente en la técnica del empleo de sílice como una carga para polímeros es el empleo de agentes copulantes. Pueden alcanzarse mejoras significativas en las propiedades del vulcanizado cuando se añaden agentes de copulantes. La mayoría de dichos agentes de acoplamiento son silanos organofuncionales; son también conocidos los compuestos que contienen titanio. Los silanos organofuncionales adecuados incluyen los mercaptosilanos. Los vulcanizados que contienen mercaptosilanos añadidos a la carga de sílice durante la etapa de amasado muestran generalmente, en comparación con los vulcanizados cargados con sílice que no contienen dichos silanos, valores crecientes del módulo y de la resistencia a la tracción, y alargamiento decreciente en la rotura - generalmente, propiedades más comparables con las propiedades de los vulcanizados cargados con negro de humo. Aunque están disponibles comercialmente un número de agentes copulantes, su coste es extremadamente elevado, haciéndolos no muy prácticos para empleo general.

Por lo tanto, el problema aún existe porque no pueden producirse vulcanizados cargados con sílice, de coste razonable, que tengan propiedades aceptables de resistencia,

elasticidad y deformación por tracción.

La firma solicitante ha descubierto ahora vulcanizados cauchoides cargados con sílice, mejorados y procedimientos para preparar dichos vulcanizados cauchoides cargados con sílice, mejorados.

Es un objeto de este invento proporcionar un vulcanizado cauchoides cargado con sílice mejorado, en el que el vulcanizado presenta propiedades físicas mejoradas que incluyen al menos una, y preferiblemente al menos dos de entre módulo al 300% y resistencia a la tracción mayores, módulo al 25% menor, módulo de Young menor, deformación por tracción menor y dureza menor.

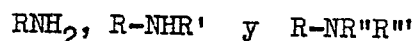
Es un objeto adicional de este invento proporcionar un procedimiento para la preparación de vulcanizados cauchoides cargados con sílice mejorados, en los que la sílice se mezcla antes de la etapa de vulcanización, con un polímero cauchoides que contiene grupos funcionales seleccionados, realizándose dicha mezcla a una temperatura elevada y en condiciones de cizallamiento.

De acuerdo con el invento, se ha encontrado un procedimiento para la producción de vulcanizados cauchoides cargados con sílice mejorados que comprende preparar una mezcla que consta de 100 partes en peso de un polímero de hidrocarbilo vulcanizable que contiene grupos epoxi y desde aproximadamente 5 a aproximadamente 100 partes en peso de sílice, someter dicha mezcla a un tratamiento en el que se cizalla a una temperatura elevada, incorporar en dicha mezcla los compuestos activos de vulcanización y vulcanizar por calentamiento a una tem-

28028

peratura elevada para producir el vulcanizado cauchoide carga do con sílice mejorado.

Además, de acuerdo con el invento, se ha encontrado un procedimiento para la producción de vulcanizados cauchoi- des cargados con sílice mejorados, que comprende preparar una mezcla que consta por 100 partes en peso de un polímero de hi drocarbilo vulcanizable que contiene de aproximadamente 4 a aproximadamente 60 milimoles de grupos epoxi por 100 gramos de polímero, desde aproximadamente 5 a aproximadamente 100 partes en peso de sílice y opcionalmente desde aproximadamen- te 0,5 hasta aproximadamente 5 partes en peso de un aditivo seleccionado de las sales de sodio, potasio, zinc, calcio o amonio de los ácidos grasos de $C_{15}-C_{20}$ o de aminas de fórmula

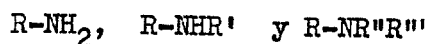


en las que R es un grupo alcoholilo o alcoholileno lineal o rami- ficado de C_4-C_{30} que puede contener hasta tres grupos NH_2 , NH o NR'' , R' es un grupo alcoholilo o alcoholileno lineal o ramifica do de C_4-C_{30} y R'' y R''' , que pueden ser iguales o diferentes, es un grupo alcoholilo de C_1-C_{10} , someter dicha mezcla a un tra- tamiento en el que se cizalla durante aproximadamente 0,25 a aproximadamente 10 minutos a una temperatura de aproximadamen- te 100° a aproximadamente $175^\circ C$, enfriar dicha mezcla, incor- porar en dicha mezcla compuestos activos de vulcanización y vulcanizar calentando a una temperatura elevada para producir el vulcanizado cauchoide cargado con sílice mejorado.

Aún más de acuerdo con el invento, se proporciona un vulcanizado de caucho cargado con sílice mejorado obtenido

por la vulcanización de una mezcla que consta de 100 partes en peso de un polímero de hidrocarbilo vulcanizable que contiene grupos epoxi y desde aproximadamente 5 a aproximadamente 100 partes en peso de sílice, habiendo sido sometida dicha mezcla a cizallamiento a una temperatura elevada antes de incorporación de los compuestos activos de vulcanización y vulcanización.

Todavía más de acuerdo con el invento, se proporciona un vulcanizado cauchoide cargado con sílice mejorado obtenido por la vulcanización de una mezcla que consta de 100 partes en peso de un polímero de hidrocarbilo vulcanizable que contiene desde aproximadamente 4 hasta aproximadamente 60 milimoles de grupos epoxi por 100 gramos de polímero, desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 100 partes en peso de sílice y opcionalmente desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 5 partes en peso de un aditivo seleccionado de las sales de sodio, potasio, zinc, calcio o amonio de los ácidos grasos de $C_{15}-C_{20}$ o de aminas de la fórmula



en las que R es un grupo alcoholilo o alcoholeno lineal o ramificado de C_4-C_{30} que puede contener hasta tres grupos NH_2 , NH o NR'' , R' es un grupo alcoholilo o alcoholeno lineal o ramificado de C_4-C_{30} y R'' y R''', que pueden ser iguales o diferentes, es un grupo alcoholilo de C_1-C_{10} , habiendo sido sometida dicha mezcla a cizallamiento durante aproximadamente 0,25 a aproximadamente 10 minutos a una temperatura de aproximadamente 100° a aproximadamente 175°C antes de la incorporación de los

28028

compuestos activos de vulcanización y vulcanización.

Con el fin de establecer si se consiguen las propiedades mejoradas del vulcanizado, es necesario ser capaz de definir estas propiedades en cantidades medibles. Para vulcanizados de materiales polímeros, el tipo convencional de la medida de tensión-deformación suministra mucha información útil. Los vulcanizados cargados de sílice de la técnica anterior presentan, en comparación con los vulcanizados cargados de negro de humo, un módulo mayor a bajos grados de dilatación (por ejemplo deformación del 25%) y un módulo menor a altos grados de dilatación (por ejemplo deformación al 300%). Por medio de ensayos de dilatación de régimen lento, se determina fácilmente el módulo a una dilatación del 25%. Además, también puede determinarse la pendiente de la curva de tensión-deformación a una dilatación cero; este es el módulo de Young. El módulo de Young y el módulo del 25% ilustran la rigidez en alargamientos cortos. Los ensayos de tensión-deformación realizados en el régimen de dilatación convencional proporcionan el módulo al 100%, el módulo al 300%, el alargamiento en la rotura y la resistencia a la tracción. Al terminar un ensayo de tensión-deformación las dos piezas rotas de la muestra de ensayo, diez minutos después de la rotura, se ajustan cuidadosamente de modo que estén en contacto en la superficie total de la rotura se mide la distancia entre las dos marcas de referencia. La deformación por tracción es la dilatación que permanece en la pieza de ensayo y se expresa como un porcentaje de la longitud de la pieza de ensayo original. Así pues, son conocidos procedimientos de ensayo con lo que es fácilmente

posible cuantificar la calidad de los vulcanizados.

Los polímeros que pueden emplearse en el presente invento son polímeros de hidrocarbilo vulcanizables que contienen grupos funcionales unidos a la cadena del polímero. Los grupos funcionales son grupos epoxi y pueden estar unidos bien directamente a la cadena de polímero o pueden estar unidos a la cadena de polímero a través de un grupo hidrocarbilo. Los polímeros de hidrocarbilo adecuados son esencialmente polímeros de diolefinas conjugados de C_4-C_6 y polímeros de diolefinas conjugados de C_4-C_6 y al menos otro monómero que contiene vinilo o vinilideno copolimerizable. Los ejemplos de dichos polímeros adecuados incluyen polibutadieno, poliisopreno, polímeros de butadieno-estireno, polímeros de isopreno-estireno, polímeros de butadieno-acrilonitrilo, polímeros de butadieno-me-tacrilonitrilo y polímeros de isopreno-acrilonitrilo. Todos los polímeros son materiales de elevado peso molecular sólidos, que tienen viscosidades Mooney en el intervalo de aproximada-mente (ML 1 + 4 a 100°C) 30 a aproximadamente 105. Los grupos funcionales pueden estar incorporados en los polímeros por copolimerización de monómeros adecuados o por modificación química del polímero. La incorporación de los grupos funcionales por copolimerización puede conseguirse solamente en un sistema de polimerización por radicales libres en emulsión, mientras que la incorporación de los grupos funcionales por modifica-ción química puede conseguirse con polímeros preparados por polimerización por radicales libres en emulsión y con polímeros preparados por otros métodos de polimerización. Los medianamente expertos en la técnica serán capaces de citar fácilmente mo

28028

números adecuados para la polimerización por radicales libres en emulsión. Los monómeros copolimerizables adecuados son monómeros de olefina-epóxido que incluyen acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, monóxido de vinil-ciclohexeno, éter alil-glicidílico y éter metalil-glicidílico. La modificación química adecuada puede incluir epoxidación parcial de enlaces dobles carbono-carbono en un polímero que contiene insaturación. Así los polímeros que pueden emplearse en este invento son los polímeros de hidrocarbilo vulcanizables antes descritos y que contienen grupos epoxi unidos a la cadena de polímero.

La concentración de los grupos funcionales fijados en el polímero será de aproximadamente 4 milimoles por 100 gramos de polímero a aproximadamente 60 milimoles por 100 gramos de polímero. Preferiblemente, la concentración de los grupos funcionales fijados es aproximadamente 5 a aproximadamente 40 milimoles por 100 gramos de polímero. La concentración adecuada de los grupos funcionales puede conseguirse también mezclando un polímero que tiene una concentración de grupos funcionales fijados de aproximadamente 10 a aproximadamente 60 milimoles por 100 gramos de polímero con un polímero igual que no tenga grupos funcionales, mezclándose los dos polímeros en una relación tal que la concentración en la mezcla de los grupos funcionales sea de aproximadamente 4 a aproximadamente 40 milimoles de grupos funcionales por 100 gramos de la mezcla de polímeros.

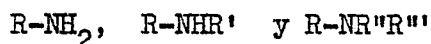
La sílice que se mezcla con el polímero para producir los compuestos y vulcanizados de este invento es de tamaño de

partícula fino, es decir generalmente menor que aproximadamente 0,1 micras pero mayor que aproximadamente 0,01 micras de tamaño de partícula medio. Dichas sílices son muy conocidas en la técnica y pueden seleccionarse de las sílices de color claro obtenidas por descomposición térmica de silicato de etilo, que son relativamente anhidras, y de las sílices precipitadas, que contienen agua de hidratación. Preferiblemente, la sílice tiene un tamaño de partícula medio de 0,015 a 0,05 micras y es una sílice precipitada.

La cantidad de sílice que puede mezclarse con el polímero es desde aproximadamente 5 partes hasta aproximadamente 100 partes en peso por 100 partes en peso de polímero. En la práctica normal, la concentración mayor de sílice, es decir, desde aproximadamente 60 a aproximadamente 100 partes en peso por 100 partes en peso de polímero, se mezclará con polímeros que puedan contener aceite de hidrocarburo o plastificante de hidrocarburo o al que se añada aceite de hidrocarburos o plastificante de hidrocarburo durante la etapa de amasado. Pueden también añadirse a la mezcla de sílice-polímero cargas adicionales, excepto negro de humo, seleccionándose dichas cargas adicionales de las cargas generalmente no reforzantes o semi-reforzantes tales como carbonato de calcio, dióxido de titanio, sulfato de calcio, arcillas, silicatos y de los negros de humo. Dichas cargas adicionales pueden estar presentes en cantidades de aproximadamente 5 a aproximadamente 150, preferiblemente desde aproximadamente 5 a aproximadamente 80 partes en peso por 100 partes en peso de polímero. El negro de humo puede también estar presente hasta aproxima-

damente 3 partes en peso por 100 partes en peso de polímero, como agente colorante.

Opcionalmente, puede añadirse a la mezcla de sílice-polímero, antes del cizallamiento a temperatura elevada, desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 5 partes en peso por 100 partes en peso de polímero de un aditivo seleccionado de las sales de sodio, potasio, zinc, calcio o amonio de los ácidos grasos de $C_{15}-C_{20}$ o de las aminas de fórmula



en las que R es un grupo alcoholilo o alcoholileno lineal o ramificado de C_4-C_{30} que puede contener hasta tres grupos NH_2 , NH o NR'' , R' es un grupo alcoholilo o alcoholileno lineal o ramificado de C_4-C_{30} y R'' y R''', que pueden ser iguales o diferentes, son un grupo alcoholilo de C_1-C_{10} . Los ejemplos de ácidos grasos adecuados incluyen ácido palmítico y ácido esteárico. Los ejemplos de aminas adecuadas incluyen hexilamina, decilamina, octadecilamina, 1,1-dimetil-decilamina, 1,1-dietil-octadecilamina, octadecil-amina, N,N-dimetil-decilamina, N,N-dietil-octadecilamina, di(dodecil)amina, hexametilen-diamina, tri-etilentetraamina y N,N,N',N'-tetrametil-hexametilen-diamina.

Las aminas preferidas incluyen los compuestos de fórmula $R-NH_2$ y $R-NHR'$ en las que R es un grupo alcoholilo o alcoholileno lineal o ramificado de $C_{10}-C_{20}$ que puede contener un grupo NH_2 o NH y en las que R' es un grupo alcoholilo o alcoholileno lineal o ramificado de $C_{10}-C_{20}$.

Preferiblemente, la cantidad de dicho aditivo, cuando está presente en la mezcla de sílice-polímero, es de apro-

ximadamente 1 a aproximadamente 3 partes en peso por 100 partes en peso de polímero.

Es necesario que la mezcla de sílice-polímero sea sometida a un tratamiento en el que se cizalle a una temperatura elevada. Dicho cizallamiento puede conseguirse en un molino de caucho de dos rodillos o en un mezclador interno y puede realizarse durante la mezcla del polímero y la carga o como una etapa subsiguiente a dicha mezcla. La temperatura elevada es de aproximadamente 100° a aproximadamente 175°C, preferiblemente de aproximadamente 120° a aproximadamente 160°C. La mezcla se somete a dicho tratamiento durante un tiempo de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 10 minutos, preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 minutos.

La mezcla de la sílice y el polímero puede conseguirse empleando un equipo de mezcla de caucho convencional que incluye molinos de caucho de dos rodillos y mezcladores internos. La adición subsiguiente después de enfriamiento por el cizallamiento a temperatura elevada, de otros ingredientes de amasado y compuestos activos de vulcanización se realiza por medios convencionales en la industria del caucho incluyendo, especialmente cuando están implicados compuestos activos de vulcanización, molinos de caucho de dos rodillos que trabajan a temperaturas relativamente bajas, generalmente por debajo de aproximadamente 65°C. Los sistemas de vulcanización adecuados se eligen para igualar la naturaleza del polímero y el empleo deseado para el vulcanizado y son bien conocidos en la industria. La naturaleza del sistema de vulcanización no es

crítica en este invento. Los compuestos se vulcanizan calentando a una temperatura elevada, por ejemplo a temperaturas de 125°-200°C durante tiempos de 1 minuto a 10 horas, preferiblemente a temperaturas de 150-170°C durante 3 a 60 minutos.

Los vulcanizados producidos a partir de las mezclas de sílice-polímero de este invento poseen propiedades físicas significativamente mejoradas cuando se comparan con vulcanizados de la técnica anterior comparables, excepto los que contienen un agente de acoplamiento organofuncional. La comparación de los vulcanizados de este invento cuando contienen 50 partes en peso de sílice por 100 partes en peso de polímero con los vulcanizados de la técnica anterior, que contienen también 50 partes de sílice, muestra que los vulcanizados del presente invento tienen al menos uno y preferiblemente al menos dos de las propiedades siguientes: un módulo de Young reducido, un módulo a la dilatación del 25% reducido, un módulo a la dilatación del 300% aumentado, una resistencia a la tracción umentada y una reducción en la deformación por tracción. Preferiblemente, los vulcanizados de este invento tendrán un módulo de Young reducido y un módulo al 25% reducido y más preferiblemente los vulcanizados tendrán un módulo de Young reducido, un módulo al 25% reducido, un módulo al 300% aumentado y una deformación por tracción reducida.

Los ejemplos siguientes se proporcionan para ilustrar, pero no limitar, el invento y todas las partes son partes en peso a menos que se indique otra cosa.

Ejemplo 1

Empleando técnicas de polimerización en emulsión por

radicales libres, convencionales, para la polimerización a 100°C, se prepararon una serie de polímeros que contenían de 0 a aproximadamente 2 por ciento en peso de metacrilato de glicidilo, aproximadamente 34 por ciento en peso de acrilonitrilo, siendo el resto butadieno.

Muestras de estos polímeros se amasaron con 50 partes en peso por 100 partes en peso de polímero de una sílice de partículas finas (HiSil * 233). Porciones de estos compuestos se trataron con calor por cizallamiento en un molino de caucho durante tres minutos a 150°C. El resto de los compuestos no se trató con calor.

Después de enfriar a temperatura ambiente, cada uno de los compuestos se volvió a poner en un molino de caucho que trabajaba a aproximadamente 40°C y se añadió peróxido de dicumilo (DiCup* 400) y se dispersó completamente. Estos compuestos se vulcanizaron luego por calentamiento a 160°C durante 30 minutos.

La Tabla I recoge los compuestos, si se sometieron a tratamiento con calor, la cantidad de peróxido de dicumilo (en partes en peso por 100 partes en peso de polímero) añadido y las propiedades de los vulcanizados.

Los resultados muestran que incluso a un nivel de metacrilato de glicidilo fijado de aproximadamente 0,5 por ciento en peso, el vulcanizado presenta propiedades mejoradas cuando el compuesto ha sido tratado con calor; cuando el nivel de metacrilato de glicidilo en el polímero es aproximadamente 1 por ciento en peso, se consiguen mejoras muy notables

en las propiedades del vulcanizado. El experimento N° 1 es un testigo y es representativo del estado de la técnica, empleando cargas de sílice y un polímero que no contiene grupos epoxi.

TABLA I

Experimento No	1	2		3	4		5	
		0	0,5		0,7	1,0	2,0	
% en peso de MAG unido	0	0,5	0,7	1,0	2,0			
Compuesto tratado con calor	Sí	<u>A</u> <u>B</u>		<u>A</u>	<u>B</u>		<u>A</u>	<u>B</u>
Cantidad de peróxido de dicumilo, % en peso	1,5	No	Sí	No	Sí	No	Sí	Sí
	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
<u>Propiedades del vulcanizado</u>								
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	318	298	332	278	341	263	279	
Alargamiento, %	680	660	560	400	450	310	250	
Módulo al 100%, kg/cm ²	25	27	43	40	40	50	75	
Módulo al 300%, kg/cm ²	58	80	152	199	210	239	-	
Módulo al 25%, kg/cm ²	12	11	13	11	10	12	15	
Módulo de Young, kg/cm ²	162	153	122	94	59	89	72	
Deformación por tracción, %	25	23	15	5	7	5	4	
Dureza Shore A ₂	78	85	79	78	75	85	77	

Ejemplo 2

Se empleó un polímero de composición similar a la del Experimento Nº 3 del Ejemplo 1, es decir que contiene aproximadamente 34 por ciento en peso de acrilonitrilo y aproximadamente 1 por ciento en peso de metacrilato de glicidilo.

Una porción del polímero se amasó con 60 partes en peso de sílice, se sometió a tratamiento con calor moliéndolo a 150°C durante 3 minutos, se enfrió, se amasó con 3,5 por ciento en peso de peróxido de dicumilo (DiCup 40C) y se vulcanizó calentándolo a 160°C durante 30 minutos.

Una segunda porción del polímero se amasó con 60 partes en peso de sílice, 2 partes en peso de estearato de zinc y 12,5 partes en peso de ftalato de dioctilo. Luego se sometió a tratamiento con calor moliéndolo a 150°C durante 3 minutos, se enfrió, se amasó con 5 partes en peso de óxido de zinc, 1,5 partes en peso de ácido esteárico y 3,5 por ciento en peso de peróxido de dicumilo y se vulcanizó calentándolo a 166°C durante 15 minutos.

Una tercera porción del polímero se amasó con 60 partes en peso de sílice, 2 partes en peso de estearato de zinc y 12,5 partes en peso de ftalato de di-octilo. Luego se trató con calor moliéndolo a 150°C durante 3 minutos. Después de enfriar, se amasó con 5 partes en peso de óxido de zinc, 1,5 partes en peso de ácido esteárico, 1,5 partes en peso de disulfuro de benzotiazilo, 0,5 partes en peso de disulfuro de tetrametil-tiuram y 1,75 partes en peso de azufre y se vulcanizó calentándolo a 166°C durante 15 minutos.

Las recetas de elaboración y las propiedades de los vulcanizados se muestran en la Tabla II. Las propiedades de los vulcanizados para el Experimento Nº 6 son muy similares a las del Experimento Nº 4B del Ejemplo 1, mostrando que la presencia de otros compuestos durante el tratamiento con calor no tiene un efecto significativo sobre las propiedades de los vulcanizados. Empleando una receta de curado con azufre se obtienen vulcanizados que tienen propiedades de características mejoradas similares a las que se encuentran para vulcanizados obtenidos con una receta con peróxido.

TABLA II

Experimento Nº	6	7	8
Polímero peso	100	100	100
Sílice, peso	60	60	60
Estearato de zinc, peso	-	2	2
Ftalato de di-octilo, peso	-	12,5	12,5
Tratado con calor, 3 minutos a 150°C			
Oxido de zinc, peso	-	5	5
Acido esteárico, peso	-	1,5	1,5
Disulfuro de benzotiazilo, peso	-	-	1,5
Disulfuro de tetrametil-tiuram, peso	-	-	0,5
Azufre, peso	-	-	1,75
Peróxido de dicumilo, peso	3,5	3,5	-
Tiempo de vulcanización, minutos	30	15	15
Temperatura de vulcanización, °C	160	166	166
<u>Propiedades del vulcanizado</u>			
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	369	250	311

TABLA II (Continuación)

Alargamiento, %	440	400	450
Módulo al 100%, kg/cm ²	34	28	25
Módulo al 300%, kg/cm ²	238	180	182
Módulo al 25%, kg/cm ²	8	7	8
Módulo de Young, kg/cm ²	58	54	70
Deformación por tracción, %	5	4	7
Dureza Shore A ₂	71	76	77

Ejemplo 3

Con fines de comparación, un polímero de butadieno-acrilonitrilo comercialmente disponible que contenía 34 por ciento en peso de acrilonitrilo y que tenía una viscosidad Mooney (ML 1 + 4 a 100°C) de 50 se amasó con negro de humo y DiCup[®] 40C y se determinaron las propiedades de los vulcanizados. El negro de humo empleado fue Vulcan[®] 3. Las propiedades del vulcanizado son comparables a las obtenidas con el presente invento y muestran que el presente invento ha superado los problemas anteriores debido al empleo de sílice como carga.

TABLA III

Receta

Polímero, peso	100	100
Negro de humo, peso	50	50
Peróxido de dicumilo, peso	3,0	3,5

Vulcanización - 30 minutos a 160°C

Propiedades del vulcanizado

Resistencia a la tracción, kg/cm ²	238	246
Alargamiento, %	450	380
Módulo al 100%, kg/cm ²	23	25

* Marca registrada

TABLA III (Continuación)

Módulo al 300%, kg/cm ²	135	177
Módulo al 25%, kg/cm ²	6	6
Módulo de Young, kg/cm ²	33	39
Deformación por tracción, %	9	5
Dureza Shore A ₂	70	71

Ejemplo 4

Se preparó un polímero de estireno (aproximadamente 23 por ciento en peso), butadieno y metacrilato de glicidilo (aproximadamente 1 por ciento en peso) empleando una técnica de polimerización en emulsión por radicales libres, convencional, a una temperatura de polimerización de 10°C. Una porción del polímero se amasó con 50 partes en peso, por 100 partes en peso de polímero, de sílice. Este compuesto se sometió luego a tratamiento con calor en un molino de caucho a 150°C durante 3 minutos. Después de enfriamiento, se añadió 0,67 partes en peso, por 100 partes en peso de polímero, de peróxido de dicumilo (DiCup^x 40C) mezclando en un molino de caucho a aproximadamente 40°C. El compuesto final se vulcanizó calentándolo a 160°C durante 30 minutos.

Como testigo, una muestra (100 partes en peso) de un polímero de estireno-butadieno comercial que contenía aproximadamente 23 por ciento en peso de estireno y que tenía una viscosidad Mooney (ML 1 + 4 a 100°C) de aproximadamente 51 se mezcló con 50 partes en peso de sílice y 0,5 partes en peso de un antioxidante, esto es 2,6-butil diterciario-4-metil-fenol. Esta mezcla se trató con calor como antes, se añadieron

* Marca registrada

2,0 partes en peso de peróxido de dicumilo y se vulcanizó como antes.

Como un segundo testigo, una muestra más del polímero de estireno-butadieno comercial se trató como antes excepto que se omitió la etapa de tratamiento con calor.

Las composiciones y propiedades de los vulcanizados se recogen en la Tabla IV. Se ven fácilmente, las reducciones notables en el módulo de Young y en la deformación por tracción para el Experimento Nº A, que está de acuerdo con el presente invento.

TABLA IV

Experimento Nº	A	B	C
Polímero de estireno-butadieno-metacrilato de glicidilo, peso	100	-	-
Polímero de estireno-butadieno, peso	-	100	100
Sílice, peso	50	50	50
2,6-butil diterciario-4-metil-fenol, peso	-	0,5	0,5
Tratamiento con calor a 150°C durante 3 minutos	Sí	Sí	No
Peróxido de dicumilo, peso	0,67	2	2
<u>Propiedades del vulcanizado</u>			
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	189	220	188
Alargamiento, %	480	450	450
Módulo al 100%, kg/cm ²	15	30	35
Módulo al 300%, kg/cm ²	90	126	106
Módulo al 25%, kg/cm ²	4	11	15
Módulo de Young, kg/cm ²	28	145	205
Deformación por tracción, %	5	10	14
Dureza Shore A ₂	69	81	84

Ejemplo 5

Empleando un polímero de composición similar a la empleada en el Ejemplo 2, se mezclaron 100 partes en peso del polímero con 60 partes en peso de sílice, 12,5 partes en peso de ftalato de di-octilo y los aditivos mostrados en la Tabla V. Excepto para el testigo, Experimento Nº 9, estos compuestos se sometieron luego a cizallamiento a una temperatura elevada en un molino de caucho durante 3 minutos a 150°C. Después de enfriamiento, los compuestos se mezclaron con los compuestos activos de vulcanización mostrados en la Tabla V y se vulcanizaron por calentamiento a 166°C durante 15 minutos. Se determinaron las propiedades de los vulcanizados y muestran que es necesario el cizallamiento a temperatura elevada y que la presencia de una amina o de un estearato de metal durante el cizallamiento a temperatura elevada no perjudica la consecución de las propiedades mejoradas en los vulcanizados.

TABLA V

Experimento Nº	9	10	11	12	13	14	15	
Polímero, peso	-----			100	-----			
Sílice, peso	-----			60	-----			
Ftalato de dioctilo, peso	-----			12,5	-----			
Armeen [®] T, peso	-		1,5	-	-	1,5	-	
Estearato de zinc, peso	-	-	-	2	-	-		
Estearato de sodio, peso	-	-	-	-	-	-	2	
Tratamiento con calor	No	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	

[®] Marca registrada

TABLA V (Continuación)

Oxido de zinc, peso	-----				5	-----		
Acido esteárico, peso	-----				1,5	-----		
DiCup [®] 40C, peso	-	-	-	-	3	3	3	
Disulfuro de ben- zotiazilo, peso	1,5	1,5	1,5	1,5	-	--	-	
Disulfuro de te- trametil-tiuram, peso	0,5	0,5	0,5	0,5	-	-	-	
Azufre, peso	1,75	1,75	1,75	1,75	-	-	-	

Vulcanizar 15 minutos a 166°C

Propiedades del vulcanizado

Resistencia a la tracción, kg/cm ²	271	299	277	287	243	246	241
Alargamiento, %	590	480	510	480	480	480	500
Módulo al 100%, kg/cm ²	25	25	15	22	25	23	27
Módulo al 300%, kg/cm ²	101	160	116	153	140	139	135
Módulo al 25%, kg/cm ²	13	8	6	7	7	7	9
Módulo de Young, kg/cm ²	303	82	41	58	50	44	65
Deformación por tracción, %	20	10	11	11	10	9	10
Dureza Shore A	82	73	68	71	71	60	72

* Marca registrada

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento para la obtención de vulcanizados cauchoides cargados con sílice, mejorados, que comprende preparar una mezcla que contiene 100 partes en peso de un polímero de hidrocarbilo vulcanizable y de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 partes en peso de sílice, incorporar a dicha mezcla compuestos activos de vulcanización y vulcanizar por calentamiento a una temperatura elevada para producir dicho vulcanizado, caracterizado porque dicho polímero de hidrocarbilo contiene desde aproximadamente 4 a aproximadamente 60 milimoles de grupos epoxi por 100 gramos de polímero y porque dicha mezcla se somete a un tratamiento en el que se cizalla a una temperatura de aproximadamente 100° a aproximadamente 175°C antes del enfriamiento e incorporación de compuestos activos de vulcanización.

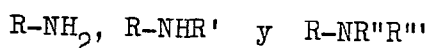
2ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que la mezcla se cizalla durante un tiempo de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 10 minutos.

3ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, caracterizado porque la sílice tiene un tamaño medio de partícula de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,1 micras.

4ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicha mezcla también contiene desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 5 partes en peso de un aditivo seleccionado de las sales de sodio, potasio, zinc,

1 calcio o amonio de los ácidos grasos de $C_{15}-C_{20}$.

5 5^a .- El procedimiento de la reivindicación 1^a , caracterizado porque dicha mezcla también contiene desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 5 partes en peso de un aditivo seleccionado de aminas de fórmula



10 en las que R es un grupo alcohol o alcoholeno lineal o ramificado de C_4-C_{30} que puede contener hasta tres grupos NH_2 , NH o NR'' , R' es un grupo alcohol o alcoholeno lineal o ramificado de C_4-C_{30} , y R'' y R''' , que pueden ser iguales o diferentes, son un grupo alcohol de C_1-C_{10} .

15 6^a .- El procedimiento de la reivindicación 1^a , caracterizado porque el cizallamiento se realiza en un molino de caucho o en un mezclador interno.

20 7^a .- El procedimiento de la reivindicación 1^a , caracterizado porque el polímero de hidrocarbilo vulcanizable que contiene grupos epoxi se selecciona de polímeros de diolefinas conjugadas de C_4-C_6 que contienen grupos epoxi y de polímeros que contienen grupos epoxi de una diolefina conjugada de C_4-C_6 y al menos otro monómero que contiene vinilo o vinilideno copolimerizable.

25 8^a .- El procedimiento de la reivindicación 4^a , caracterizado porque el polímero de hidrocarbilo vulcanizable que contiene grupos epoxi se selecciona de polímeros de diolefinas conjugadas de C_4-C_6 que contienen grupos epoxi y de polímeros que contienen grupos epoxi de una diolefina conjugada de C_4-C_6 y al menos otro monómero que contiene vinilo o vinilideno copolimerizable.

30 9^a .- El procedimiento de la reivindicación 5^a , ca-

1 racterizado porque el polímero de hidrocarbilo vulcanizable
que contiene grupos epoxi se selecciona de polímeros de dio-
lefinas conjugadas de C_4-C_6 que contienen grupos epoxi y de
polímeros que contienen grupos epoxi de una diolefina conju-
5 gada de C_4-C_6 y al menos otro monómero que contiene vinilo
o vinilideno copolimerizable.

10 10ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª,
caracterizado porque el polímero de hidrocarbilo es un polí-
mero de estireno-butadieno o butadieno-acrilonitrilo que
contiene copolimerizado con él un monómero seleccionado de
acrilato o metacrilato de glicidilo, monóxido de vinil-ciclo
hexeno, éter alil-glicidílico y éter metalil-glicidílico.

11ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE VUL-
CANIZADOS CAUCHOIDES".

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede, y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 20. MAR 1978

P. A.

20 **Fernando de Elizaburu**
Por Poder



25

30

LBG/