

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

(19) ES

(21)

(22)

NUMERO	468275
FECHA DE PRESENTACION	28. MAR 1978

(10) A1

-6 NOV. 1978

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
276.216	14.4.77	Canadá
276.217	"	"
276.224	"	"

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08J; C08L	

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

(71) SOLICITANTE (ES)
POLYSAR LIMITED (Case 7107)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Sarnia, Ontario, Canadá N7T 7M2

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

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 68.296)

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

Son muy conocidos los efectos debido a la presencia de cargas en vulcanizados de polímeros. La comparación de un vulcanizado de goma con un vulcanizado cargado muestra las características mejoradas de resistencia y de desgaste en el vulcanizado cargado, cuando la carga empleada pertenece a la clase conocida como cargas reforzantes. Los tipos de cargas que pueden amasarse con polímeros son de naturaleza bastante diversa, dependiendo principalmente la selección del tipo de carga de las propiedades requeridas por el vulcanizado derivado de ellas, pero se dividen principalmente en tipos reforzantes y no reforzantes. Del grupo de cargas reforzantes, los dos que han recibido mayor atención son los diversos negros de humo y 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 los vulcanizados cargados con sílice y cargados con silicato y hacerlos más estrechamente 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 definido en el mercado y parcialmente del hecho de que la sílice y los silicatos no dependen, en principio, del empleo de hidrocarburos para su fabricación. Por lo tanto es oportuno cualquier intento de mejorar las propiedades de los vulcanizados cargados con sílice o silicato para igualar más estrechamente a las propiedades de los vulcanizados cargados con negro de humo y se satisfecería una necesidad admitida desde hace mucho tiempo por la industria.

Los vulcanizados obtenidos a partir de los polímeros cargados con sílice o silicato, aunque tienen ciertas propiedades útiles, se sabe que son deficientes debido a ser acartonados, lo que puede describirse como una rigidez en alargamientos cortos y falta de elasticidad, y debido a la 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 las cargas de sílice en polímeros, la sílice ha sido tratada con un número de productos químicos para modificar la naturaleza química de la superficie de las partículas de sílice. Así, la sílice ha sido tratada con diazometano, con alcoholes, y con una goma de organo-silanos que incluyen, por ejemplo, trimetilclorosilano. Sin embargo, estos tratamientos, aunque conducen a mejoras menores, no tuvieron suficiente éxito para superar las defi-

ciencias globales.

Otros compuestos químicos se han mezclado con los sistemas de sílice-polímero por una razón diferente. La sílice, debido a su elevada superficie absorbente, tiende a absorber preferiblemente los agentes de curado químicos empleados normalmente, lo que conduce a un subcurado 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 de 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 copulantes. Los agentes copulantes más eficaces 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 la resistencia a la tracción, y alargamiento a la rotura decreciente - generalmente, propiedades más comparables con las propiedades de los vulcanizados cargados con negro de humo. Aunque un número de agentes copulantes están comercialmente disponibles, su costo es extremadamente elevado, no haciéndolos 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.

Ahora se han descubierto en el invento vulcanizados de caucho cargados con silicato y cargados con sílice, mejorados y procedimientos para preparar dichos vulcanizados con caucho cargados mejorados.

Es un objeto de este invento proporcionar un vulcanizado cauchoide cargado con silicato de calcio o cargado con sílice mejorado, en el que el vulcanizado presenta propiedades físicas mejoradas que incluyen al menos una y preferiblemente al menos dos de módulo al 300% y resistencia a la tracción mayor, módulo de Young menor, módulo al 25% menor, deformación por tracción menor, acumulación de calor menor y

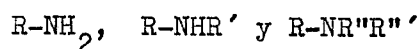
dureza menor.

Es un objeto adicional de este invento proporcionar un procedimiento para la preparación de vulcanizados cauchoides cargados con silicato de calcio o cargados con sílice, mejorados, en los que la sílice se mezcla antes de la etapa de vulcanización, con un polímero cauchoide que contiene grupos funcionales seleccionados, realizándose dicha mezcla en presencia de una pequeña cantidad de un aditivo como se ha definido antes y realizándose dicha mezcla a una temperatura elevada y bajo condiciones de cizallamiento.

De acuerdo con el invento, se ha encontrado un procedimiento para la producción de vulcanizados cauchoides cargados con silicato de calcio o sílice, mejorados, que comprende preparar una mezcla que consta por 100 partes en peso de un polímero de hidrocarbilo vulcanizable que contiene grupos hidroxilo, de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 partes en peso de sílice o silicato de calcio y un aditivo, seleccionándose dicho aditivo de uno de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 partes en peso de una amina, aproximadamente 1 a aproximadamente 5 partes en peso de un ácido orgánico o una de sus sales, o aproximadamente 1 a aproximadamente 10 partes en peso de óxido de magnesio, someter dicha mezcla a un tratamiento en el que se cizalla a una temperatura elevada, enfriar dicha mezcla, incorporar en dicha mezcla compuestos activos de vulcanización y vulcanizar por

calentamiento a una temperatura elevada para producir el vulcanizado cauchoide cargado con silicato de calcio o sílice, mejorado.

Además, de acuerdo con el invento, se ha encontrado un procedimiento para la producción de vulcanizados cauchoides cargados con silicato de calcio o sílice, mejorados, que comprende preparar una mezcla que consta por 100 partes en peso de un polímero de hidrocarbilo vulcanizable que contiene desde aproximadamente 1,5 hasta aproximadamente 80 milimoles de grupos hidroxilo por 100 gramos de polímero desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 100 partes en peso de sílice o silicato de calcio y un aditivo, seleccionándose dicho aditivo de uno de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 partes en peso de una amina seleccionada de los compuestos de fórmula



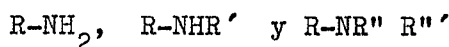
en las que R es un grupo alcoholilo o alcoholileno lineal o ramificado de C_4-C_{30} que puede contener hasta tres grupos NH_2 , NH o NR'' o un grupo cicloalcoholilo de C_4-C_{30} o un grupo alcarilo de C_7-C_{20} unido al átomo de nitrógeno por medio del componente alcoholilo del grupo alcarilo, R' es un grupo alcoholilo o alcoholileno lineal o ramificado de C_1-C_{30} y R'' y R''', que pueden ser iguales o diferentes, es un grupo alcoholilo de

C₁-C₁₀, desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 5 partes en peso de un ácido orgánico o una de sus sales seleccionado de los ácidos grasos de C₁₅-C₂₀, los ácidos grasos insaturados de C₁₅-C₂₀ y los ácidos carboxílicos aromáticos, o una de sus sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo o amonio y de los ácidos arilsulfónicos o desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 10 partes en peso de óxido de magnesio, someter dicha mezcla a un tratamiento en el que se cizalla a una temperatura desde aproximadamente 100° hasta aproximadamente 175°C, enfriar dicha mezcla, incorporar en dicha mezcla compuestos activos de vulcanización y vulcanizar por calentamiento a una temperatura elevada para producir el vulcanizado cauchoide cargado con silicato de calcio o sílice mejorado.

Todavía más de acuerdo con el invento, se proporciona un vulcanizado cauchoide cargado con silicato de calcio o sílice mejorado derivado de la vulcanización de una mezcla que comprende por 100 partes en peso de polímero de hidrocarbilo vulcanizable, que contiene grupos hidroxilo, de aproximadamente 5 hasta aproximadamente 100 partes en peso de sílice o silicato de calcio y un aditivo, seleccionándose dicho aditivo de uno de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 partes en peso de una amina, aproximadamente 1 a aproximadamente 5 partes en peso de un ácido orgánico o una de sus

sales, o aproximadamente 1 a aproximadamente 10 partes en peso de óxido de magnesio, habiendo sido sometida dicha mezcla a cizallamiento a una temperatura elevada antes de la incorporación de los compuestos activos de vulcanización y a vulcanización.

Todavía más de acuerdo con el invento, se proporciona un vulcanizado cauchoide cargado con silicato de calcio o sílice mejorado derivado de la vulcanización de una mezcla que comprende por 100 partes en peso de polímero de hidrocarbilo vulcanizable, que contiene desde aproximadamente 1,5 hasta aproximadamente 80 milimoles de grupos hidroxilo por 100 gramos de polímero, desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 100 partes en peso de sílice o silicato de calcio y un aditivo, seleccionándose dicho aditivo de uno de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 partes en peso de una amina seleccionada de los compuestos 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' o un grupo cicloalcoholilo de C_4-C_{30} o un grupo alcarilo de C_7-C_{20} unido al átomo de nitrógeno a través del componente alcoholilo del grupo alcarilo, R' es un grupo alcoholilo o alcoholileno lineal o ramificado de C_1-C_{30} y R'' y R'''

que pueden ser iguales o diferentes, es un grupo alcohol de C_1-C_{10} , desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 5 partes en peso de un ácido orgánico o una de sus sales seleccionados de los ácidos grasos no saturados de $C_{15}-C_{20}$ y los ácidos carboxílicos aromáticos, o una de sus sales de metal alcalino, metal alcalino-térreo o amonio, y de los ácidos arilsulfónicos, o desde aproximadamente 1 a aproximadamente 10 partes en peso de óxido de magnesio, habiéndose sometido dicha mezcla a cizallamiento a una temperatura de aproximadamente $100^{\circ}C$ a aproximadamente $175^{\circ}C$ antes de la incorporación de los compuestos activos de vulcanización y a 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 los vulcanizados de materiales polímeros, el tipo convencional de medida de tensiones-deformaciones suministra mucha información útil. Los vulcanizados cargados con sílice de la técnica anterior presentan, en comparación con los vulcanizados cargados con negro de humo, un módulo mayor a un grado de dilatación bajo (por ejemplo deformación al 25%) y un módulo menor a elevados grados de dilatación (por ejemplo deformación al 300%). Por medio de ensayos de dilatación de régimen lento, se determina fácilmente el módulo a una dila-

tación del 25%. Además, también puede determinarse la pendiente de la curva de tensión-deformación a dilatación cero; esto es el módulo de Young. El módulo de Young y el módulo al 25% ilustran la rigidez en alargamientos bajos. Los ensayos de tensión-deformación realizados a regímenes convencionales de dilatación 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 esté en contacto toda la superficie 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. Por lo tanto, 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 de polímero. Los grupos funcionales son hidroxilo 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 de hidrocarbilo. Los polímeros de hidrocarbilo vulcanizables adecua-

dos son esencialmente polímeros de diolefinas conjugadas de C_4-C_6 , polímeros de diolefinas conjugadas de C_4-C_6 y al menos otro monómero que contiene vinilo o vinilideno copolimerizable, polímeros que comprenden una isocolefina de C_4-C_6 y polímeros que comprenden una o dos alfa-olefinas. Ejemplos de dichos polímeros adecuados incluyen polibutadieno, poliisopreno, polímeros de butadieno-estireno, polímeros de isopreno-estireno, polímeros de butadieno-acrilonitrilo, polímeros de butadieno-metacrilonitrilo, polímero de isopreno-acrilonitrilo, polímeros de isobutileno-isopreno, polímeros de etileno-propileno, polímeros de etileno-propileno-diolefinas no conjugadas y poliisopreno. Todos los polímeros son materiales sólidos de elevado peso molecular, que tienen viscosidades de Mooney en el intervalo de aproximadamente (ML 1 + 4 a 100°C) 30 a aproximadamente 150. Los grupos funcionales pueden incorporarse en los polímeros por copolimerización de monómeros adecuados o por modificación química del polímero. La incorporación de los grupos funcionales por copolimerización puede alcanzarse solamente en un sistema de polimerización en emulsión por radicales libres mientras que la incorporación de los grupos funcionales por modificación química puede conseguirse con polímeros preparados por polimerización en emulsión por radicales libres y con polímeros preparados por otros métodos de polimerización. Los medianamente expertos en la técnica serán capaces de citar fácilmente

te monómeros adecuados para la polimerización en emulsión por radicales libres. Los monómeros copolimerizables adecuados incluyen metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato o metacrilato de hidroxipropilo, crotonato de hidroxipropilo, maleato de di(2-hidroxietilo), fumarato de di-(2-hidroxietilo), N-etanol-acrilamida, éter hidroxietilvinílico y éter monovinílico de dietilenglicol. La modificación química adecuada puede incluir epoxidación parcial, seguida por reducción de los enlaces dobles carbono-carbono en un polímero que contiene insaturación, tratamiento con un compuesto alcoholato de metal alcalino tal como butil-litio seguido por hidrólisis e hidrólisis de los grupos halógeno en una molécula de polímero. Por lo tanto los polímeros que pueden emplearse en este invento son los polímeros de hidrocarbilo vulcanizables antes descritos y que contienen grupos hidroxilo unidos a la cadena de polímeros.

La concentración de los grupos funcionales unidos al polímero será de aproximadamente 1,5 milimoles por 100 gramos de polímero a aproximadamente 80 milimoles por 100 gramos de polímero. Preferiblemente, la concentración de los grupos funcionales unidos es de aproximadamente 2 a aproximadamente 60 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 unidos de aproximadamente 20 a

aproximadamente 80 milimoles por 100 gramos de polímero, con un polímero similar que no tiene grupos funcionales, mezclándose los dos polímeros en una relación tal que la concentración en la mezcla de grupos funcionales sea de aproximadamente 4 a aproximadamente 50 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 micra pero mayor que aproximadamente 0,01 micra de tamaño de partícula medio. Dichas sílices son bien conocidas en la técnica y pueden seleccionarse de las sílices obtenidas por descomposición de silicato de etilo que son relativamente anhidras, y de las sílices precipitadas, que contienen agua de dilatación. El silicato de calcio es un silicato de calcio precipitado que contiene agua de hidratación y que tiene un tamaño de partícula medio menor que 0,1 micras pero mayor que 0,01 micra. Preferiblemente, la sílice tiene un tamaño de partícula medio de 0,015 a 0,05 micras y es una sílice precipitada. Preferiblemente, el silicato de calcio tiene un tamaño de partícula medio de 0,015 a 0,05 micras.

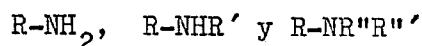
La cantidad de sílice o silicato de calcio que puede mezclarse con el polímero es de aproximadamente 5 partes a aproximadamente 100 partes en peso por 100 partes en

peso de polímero. En la práctica normal, la concentración de sílice o de silicato es mayor es decir, de 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 a los que se añade aceite de hidrocarburo o plastificante de hidrocarburo durante la etapa de amasado. También pueden añadirse cargas adicionales a la mezcla de sílice-polímero, 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 y silicatos y de los negros de humo. Dichas cargas adicionales pueden estar presentes en cantidades desde aproximadamente 5 a aproximadamente 150, preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 80 partes en peso por 100 partes en peso del polímero. También puede estar presente negro de humo hasta aproximadamente 3 partes en peso por 100 partes en peso del polímero como un agente colorante.

El aditivo que se añade también a la mezcla de polímero con sílice o silicato de calcio es un material que parece que promueve una reacción entre los grupos funcionales del polímero y la superficie de la sílice o del silicato. La naturaleza exacta del papel jugado por este aditivo es incierta en este momento, pero se sabe que la presencia de

dicho material en la mezcla de polímero y sílice o silicato de calcio durante la acción de calentamiento y cizallamiento conduce a propiedades mejoradas de los vulcanizados.

El aditivo puede seleccionarse de una amina, amina que se selecciona de los compuestos de fórmula



en las que R es un grupo alcoholo o alcoholeno lineal o ramificado de C_4-C_{30} que puede contener hasta 3 grupos NH_2 , NH o NR'' o un grupo cicloalcoholo de C_4-C_{30} o un grupo alcarilo de C_7-C_{20} unido al átomo de nitrógeno por medio del componente alcoholo del grupo alcarilo, R' es un grupo alcoholo o alcoholeno lineal o ramificado de C_1-C_{30} y R'' y R''', que pueden ser iguales o diferentes, son un grupo alcoholo de C_1-C_{10} .

Ejemplos típicos de aminas adecuadas incluyen hexilamina, decilamina, octadecilamina, 1,1-dimetil-decilamina, 1,1-dietil-octadecilamina, octadecilen-amina, N,N-dimetil-decilamina, N,N-dietil-octadecilamina, di(dodecil)-amina, hexameten-diamina, tri-etilen-tetraamina y N,N,N',N'-tetrametil-hexameten-diamina.

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

lineal o ramificado de $C_{10}-C_{20}$. Las aminas más preferidas son compuestos de fórmula $R-NH_2$ en los que R es un grupo alcohilo o alcohileno lineal o ramificado de $C_{10}-C_{20}$.

La cantidad del aditivo de amina añadida a la mezcla de polímero y sílice o silicato de calcio es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 partes en peso de aditivo por 100 partes en peso de polímero. Preferiblemente la cantidad de aditivo añadida es de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 partes en peso de aditivo por 100 partes en peso de polímero. El aditivo puede añadirse a la mezcla de polímero y sílice o silicato de calcio, bien durante la mezcla inicial de la sílice o el silicato y el polímero, o puede añadirse en una operación de mezcla subsiguiente o puede haberse añadido anteriormente a la sílice o silicato.

El aditivo puede también seleccionarse de ácidos orgánicos o sus sales, seleccionados de los ácidos grasos de $C_{15}-C_{20}$, los ácidos grasos no saturados de $C_{15}-C_{20}$ y los ácidos carboxílicos aromáticos, o una de sus sales de metal alcalino, metal alcalino-térreo o amonio y de los ácidos aril-sulfónicos. Los ácidos grasos de $C_{15}-C_{20}$ adecuados incluyen ácido palmítico y ácido esteárico; los ácidos grasos insaturados de $C_{15}-C_{20}$ adecuados incluyen ácido oleico y ácido linoleico; los ácidos carboxílicos aromáticos adecuados incluyen ácido benzoico, ácido ftálico, ácido cinámico y ácido hidroxibenzoico; las sales adecuadas de estos

ácidos incluyen las sales de sodio, potasio, calcio, zinc y amonio. Los ácidos aril-sulfónicos adecuados incluyen ácido bencenosulfónico, ácido toluensulfónico y los ácidos xilensulfónicos. Los ácidos orgánicos preferidos o sus sales son ácido esteárico y sus sales de sodio, potasio o zinc.

La cantidad del aditivo añadido a la mezcla de polímero y sílice o silicato de calcio es de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 partes en peso de producto químico por 100 partes en peso del polímero. Preferiblemente la cantidad del aditivo añadida es de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 partes en peso de aditivo por 100 partes en peso del polímero. El aditivo puede añadirse a la mezcla del polímero y sílice o silicato de calcio bien durante la mezcla inicial de la sílice o silicato y el polímero o puede añadirse en una operación de mezcla subsiguiente.

El aditivo puede también seleccionarse de óxido de magnesio, siendo la cantidad añadida a la mezcla de sílice-polímero de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 partes en peso del producto químico por 100 partes en peso del polímero. Preferiblemente la cantidad de óxido de magnesio añadida es de aproximadamente 5 a aproximadamente 10 partes en peso del aditivo por 100 partes en peso del polímero. El aditivo puede añadirse a la mezcla de sílice-polímero bien durante la mezcla inicial de la sílice y el polímero o puede añadirse en una operación de mezcla subsiguiente.

Es necesario que la mezcla de polímero y sílice o silicato de calcio se someta a un tratamiento en el que se cizalla a una temperatura elevada en presencia del aditivo. 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. Para facilitar la operación, es preferible añadir el aditivo durante la mezcla inicial de la sílice o silicato y el polímero.

La mezcla de la sílice o silicato de calcio 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 del enfriamiento del cizallamiento a temperatura elevada, de otros ingredientes de amasado y de compuestos activos de vulcanización se realiza por medios convencionales en la industria del caucho, que incluyen, 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 del vulcanizado y son bien conocidos en la industria. La naturaleza del sistema de vulcanización no es crítica en este invento. Los compuestos se vulcanizan por calentamiento a una temperatura elevada, por ejemplo a temperaturas de 125°C-200°C durante tiempos de 1 minuto a 10 horas, preferiblemente a temperaturas de 150-170°C de 3 a 6 minutos.

Los vulcanizados producidos a partir de las mezclas del polímero y la sílice o el silicato de calcio de este invento poseen propiedades físicas significativamente mejoradas cuando se comparan con los vulcanizados de la técnica anterior comparables, excepto los que contienen un agente copulante 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 también contienen 50 partes de sílice, muestra que los vulcanizados del presente invento tienen al menos una y preferiblemente al menos dos de las propiedades siguientes: un módulo de Young reducido, un módulo reducido a una dilatación del 25%, un módulo aumentado a una dilatación del 300%, una resistencia a la tracción aumentada y una reducción en la deformación por trac-

ción. 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

Se preparó un polímero de butadieno, acrilonitrilo y metacrilato de hidroxietilo, por técnicas de polimerización en emulsión convencionales a una temperatura de 130°C. El polímero contenía aproximadamente 34% en peso de acrilonitrilo y aproximadamente 1% en peso de metacrilato de hidroxietilo.

Se preparó un polímero de butadieno-acrilonitrilo que contenía aproximadamente 34% en peso de acrilonitrilo por un procedimiento idéntico para emplear como polímero testigo.

Muestras de estos polímeros (100 partes en peso) se mezclaron en un molino de caucho, Experimentos 1A y 2A, con 50 partes en peso de sílice (HiSil 233^x) y 1,5 partes en peso de dodecilamina después de lo cual se molieron durante 3 minutos con los rodillos del molino mantenidos a 150°C o con 60 partes en peso de silicato de calcio (Silene

EF^x), Experimento 1B, y 1,5 partes en peso de Armeen T^x y se molieron durante 3 minutos a 150°C, Experimento 2B. El polímero amasado se separó y enfrió. Cuando se enfrió, el polímero amasado se devolvió a un molino de caucho a temperatura ambiente y se añadió peróxido de dicumilo (DiCup 40C^x en la cantidad mostrada en la Tabla I) y se mezcló completamente. El polímero amasado se laminó, se colocó en un molde y se vulcanizó en una prensa a 160°C durante 30 minutos. Las muestras se cortaron de los vulcanizados así producidos y se ensayaron. Los resultados se dan en la Tabla I. Los datos muestran claramente que los vulcanizados de este invento presentan propiedades significativamente mejoradas, incluyendo una resistencia a la tracción y un módulo al 300% mejorados, y un módulo de Young y deformación por tracción reducidos.

TABLA I

Experimento nº	1		2	
	Butadieno-acrilonitrilo (testigo)		Butadieno-acrilonitrilo- metacrilato de hidroxietilo	
Polímero	A	B	A	B
% en peso de MAHÉ en polímero	0	0	1	1
% en peso de peróxido de dicu- milo (basado en el polímero)	3,5	4,0	3,0	4,0
<u>Propiedades del vulcanizado</u>				
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	366	141	318	173
Alargamiento, %	520	440	550	370
Módulo al 100%, kg/cm ²	27	32	26	33
Módulo al 300%, kg/cm ²	98	81	135	140
Módulo al 25%, kg/cm ²	10	12	5	10
Módulo de Young, kg/cm ²	159	139	51	60
Deformación por tracción, %	15	10	10	5
Dureza Shore A ₂	80	76	70	70

Ejemplo 2

Se prepararon polímeros de butadieno, acrilonitrilo y metacrilato de hidroxietilo como en el Ejemplo I, excepto que las cantidades de butadieno y metacrilato de hidroxietilo (MAHE) se ajustaron de modo que el total era siempre aproximadamente 66% en peso del polímero y la cantidad de MAHE unida se variaba desde 0,25 a 5% en peso del polímero. La cantidad de MAHE unida se muestra en la Tabla II. El aditivo era 1,5 partes en peso por 100 partes en peso del polímero, de dodecilamina. Se siguieron los procedimientos de amasado y molienda en caliente del Ejemplo 1, los polímeros amasados se vulcanizaron por calentamiento a 160°C durante 30 minutos y se ensayaron los vulcanizados.

Los resultados se dan en la Tabla II y muestran que los vulcanizados presentan propiedades mejoradas incluso cuando el nivel de MAHE es tan bajo como 0,25% en peso del polímero.

TABLA II

Experimento nº	10	11	12	13	14	15
% en peso de MAHE en polímero	0,25	0,5	1,0	1,55	2,0	5,0
% en peso de peróxido de dicumilo (basado en el polímero)	1,5	2,0	2,0	2,5	1,5	1,0
<u>Propiedades del vulcanizado</u>						
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	242	299	320	283	315	235
Alargamiento, %	360	410	380	420	410	390
Módulo al 100%, kg/cm ²	75	35	49	35	30	26
Módulo al 300%, kg/cm ²	196	199	239	181	209	160
Módulo al 25%, kg/cm ²	10	9	9	9	7	5
Módulo de Young, kg/cm ²	73	63	61	57	42	29
Deformación por tracción, %	5	5	5	6	6	5
Dureza Shore A ₂	84	77	75	77	77	76

Ejemplo 3

Empleando un polímero de composición similar a la del Ejemplo 1, Experimento nº 2, que contenía 1% en peso de metacrilato de hidroxietilo, se estudió el efecto de una variedad de aminas, en lugar de la octadecilamina del Experimento número 2A del Ejemplo 1. Las aminas específicas se añadieron todas a una cantidad de 1,5 partes en peso por 100 partes en peso del polímero. El peróxido de dicumilo empleado era DiCup 40C. La molienda en caliente fue 3 minutos a 150°C. La vulcanización duró 30 minutos a 160°C.

Los resultados se muestran en la Tabla III a partir de los cuales está claro que las aminas primarias, secundarias y terciarias son aditivos eficaces en el procedimiento de este invento.

TABLA III

Experi- mento nº	20	21	22	23	24	25	26
Tipo de amina	Hexa- decil amina	Octa- decil amina	N,N-di- metil- octadecil amina	Armeen T ^x (C ₁₈ H ₃₅ HN ₂)	Di(dode- cil)amina	Duomeen 5 ^x RNH (OH ₂) ₂ .NH ₂	Hexame- tilen- diamina
% en peso de per- óxido de dicumilo (basado en el po- límero)	4,0	4,0	4,0	4,0	3,5	3,5	3,5
<u>Propiedades del vulcanizado</u>							
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	260	250	260	261	324	298	285
Alargamiento, %	430	400	470	400	510	440	440
Módulo al 100%, kg/cm ²	30	30	28	30	26	28	33
Módulo al 300%, kg/cm ²	167	163	131	161	155	179	179
Módulo al 25%, kg/cm ²	9	9	9	7	8	8	10

(x) Marca registrada.

TABLA III (Continuación)

Módulo de Young, kg/cm ²	56	61	79	46	49	51	72
Deformación por tracción, %	5	5	8	4	7	5	10
Dureza Shore A ₂	79	79	79	75	76	76	77
<u>Experimento nº</u>	27	28	29				
Tipo de amina	Tri-octil- amina	Tri-isooctil- amina	Tri-isooctil- amina	Benzil- amina			
% en peso de peróxido de dicumilo	4,0	4,0	4,0	4,0			
<u>Propiedades del vulcanizado</u>							
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	246	270	283				
Alargamiento, %	360	410	440				
Módulo al 100%, kg/cm ²	35	35	30				

TABLA III (Continuación)

Módulo al 300%, kg/cm ²	180	188	180
Módulo al 25%, kg/cm ²	9	9	9
Módulo de Young, kg/cm ²	65	67	53
Deformación por tracción, %	3	3	3
Dureza Shore A ₂	80	80	77

Ejemplo 4

Se amasó un polímero de composición similar a la del Ejemplo 1 y que contenía 1% en peso de metacrilato de hidroxietilo, se sometió a tratamiento con calor, se vulcanizó y se determinaron las propiedades del vulcanizado, como en el Ejemplo 1, siendo la diferencia que las condiciones de temperatura y tiempo para el tratamiento con calor se variaron como se muestra en la Tabla IV. La amina empleada era dodecilamina siendo la cantidad 1,5% en peso basado en el polímero y la cantidad de peróxido de dicumilo era 3,5% en peso basado en el polímero, empleándose DiCup^x 40C. Para el Experimento número 35, se mezclaron 100 partes del polímero en un Plasticorder Brabender^x equipado con un cabezal mezclador Bambury^x con 50 partes de sílice, 10 partes de ftalato de dioctilo y 1,5 partes de Armeen T^x. El mezclador estaba inicialmente a una temperatura de aproximadamente 90°C y la mezcla se continuó durante 8 minutos sin control de temperatura que había subido hasta 139°C al cabo de los 8 minutos. Después de enfriamiento, la mezcla se amasó en un molino frío con cuatro partes de DiCup^x 40C y se vulcanizó.

Los resultados mostrados en la Tabla IV demuestran claramente la necesidad de calentar en condiciones de cizallamiento con el fin de obtener las propiedades de vulcanizado mejoradas.

TABLA IV

Experimento nº	30	31	32	33	34	35
Temperatura del tratamiento con calor, °C	30	100	125	150	150	90-139
	(aprox.)					
Tiempo del tratamiento con calor, minutos	Nulo	3	3	1	3	
<u>Propiedades del vulcanizado</u>						
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	272	291	267	260	275	239
Alargamiento, %	620	520	520	510	530	670
Módulo al 100%, kg/cm ²	24	26	26	26	26	19
Módulo al 300%, kg/cm ²	70	90	110	109	108	70
Módulo al 25%, kg/cm ²	11	9	8	8	7	8
Módulo de Young, kg/cm ²	188	96	55	68	45	76
Deformación por tracción, %	15	10	7	7	9	14
Dureza Shore, A ₂	80	75	73	74	74	74

(x) Tratamiento con calor - estático, en una prensa.

Ejemplo 5

Un polímero que contenía 1% en peso de metacrilato de hidroxietilo y similar al del Ejemplo 1 se amasó con una sílice procedente de la descomposición de silicato de etilo en lugar de la sílice hidratada del Ejemplo 1. Las otras condiciones eran las mismas que para el Ejemplo 1, siendo el nivel de peróxido de dicumilo 4% en peso basado en el polímero. También se realizó un experimento testigo en el que no se empleó dodecilamina antes de la etapa de tratamiento con calor.

Las propiedades del vulcanizado se muestran en la Tabla V, de las cuales es evidente que se alcanzan las propiedades de vulcanizado mejoradas cuando se emplea sílice procedente de la descomposición de silicato de etilo.

TABLA V

Experimento nº	40	41
	(Testigo, nada de amina)	
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	320	342
Alargamiento, %	330	490
Módulo al 100%, kg/cm ²	36	30
Módulo al 300%, kg/cm ²	271	141
Módulo al 25%, kg/cm ²	20	12
Módulo de Young, kg/cm ²	274	110
Deformación por tracción, %	6	9
Dureza Shore A ₂	87	81

Ejemplo 6

Empleando un polímero de composición similar a la del Ejemplo 1, Experimento nº 2 y que contenía 1% en peso de metacrilato de hidroxietilo, se estudió el efecto al variar el nivel de Armeen T, expresado como porcentaje en peso basado en el polímero, presente durante la etapa de tratamiento con calor. La sílice era 50 partes en peso por 100 partes en peso del polímero. Para el Experimento nº 56, el polímero contenía 1% en peso de acrilato de hidroxietilo en lugar de metacrilato de hidroxietilo y para el Experimento nº 57 el polímero contenía aproximadamente 1% en peso de

metacrilato de 2-hidroxipropilo. La cantidad de DiCup 40C añadido era 4% en peso basado en el polímero, excepto 1,5% en peso para el número 57 y la vulcanización se realizó durante 30 minutos a 160°C. Para el experimento testigo, el Experimento nº 50, no había presente amina durante la etapa de tratamiento con calor.

Los resultados mostrados en la Tabla VI demuestran claramente que incluso 0,5% en peso de Armeen T conduce a una mejora significativa en las propiedades del vulcanizado.

TABLA VI

Experimento n ^o	50	51	52	53	54	55	56	57
Cantidad de Armeen T	0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	1,5	1,5
<u>Propiedades del vulcanizado</u>								
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	287	344	325	323	321	301	282	231
Alargamiento, %	440	380	350	330	370	370	340	430
Módulo al 100%, kg/cm ²	33	44	34	43	35	30	33	33
Módulo al 300%, kg/cm ²	171	255	270	280	250	230	223	145
Módulo al 25%, kg/cm ²	10	9	8	9	8	8	9	9
Módulo de Young, kg/cm ²	104	62	52	61	56	52	66	61
Deformación por tracción, %	6	6	2	4	4	4	4	5
Dureza Shore A ₂	79	74	73	73	71	71	74	76

Ejemplo 7

Empleando un procedimiento de polimerización en emulsión por radicales libres convencional, se preparó un polímero que contenía aproximadamente 34% en peso de acrilonitrilo, aproximadamente 61% en peso de butadieno y 5% en peso de metacrilato de hidroxietilo. También se empleó un polímero de acrilonitrilo-butadieno comercialmente disponible que contenía 34% en peso de acrilonitrilo y que tenía una viscosidad Mooney (ML 1 + 4 a 100°C) de 50. Se prepararon mezclas del polímero de acrilonitrilo-butadieno y el polímero de acrilonitrilo-butadieno-metacrilato de hidroxietilo en las relaciones mostradas en la Tabla VII, y los polímeros mezclados se mezclaron con 50 partes en peso por 100 partes en peso de polímero de sílice y 1,5 partes en peso por 100 partes en peso de polímero de dodecilamina y se trató con calor a 150°C durante 3 minutos, como en el Ejemplo 1. Se añadió peróxido de dicumilo (DiCup 40C) a los compuestos que se vulcanizaron por calentamiento a 160°C durante 30 minutos.

Las propiedades de los vulcanizados se muestran en la Tabla VII de los cuales es evidente que las mezclas que contienen tan poco como el equivalente de 0,25% en peso de metacrilato de hidroxietilo presentan propiedades mejoradas, y las mezclas que contienen a partir del equivalente de 0,5% en peso de metacrilato de hidroxietilo presentan muchas propiedades mejoradas.

TABLA VII

Experimento nº	60	61	62	63	64	65
Polímero de acrilonitrilo- -butadieno, peso	100	95	90	80	60	0
Polímero de acrilonitrilo- -butadieno-metacrilato de hidroxietilo, peso	0	5	10	20	40	100
Contenido de MAHE equivalente en la mezcla, peso	0	0,25	0,5	1	2	5
% en peso de peróxido de dicumilo basado en el polímero	5,0	4,0	4,0	4,0	3,5	1,0
<u>Propiedades del vulcanizado</u>						
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	225	235	242	275	255	235
Alargamiento, %	400	440	370	390	300	390
Módulo al 100%, kg/cm ²	35	29	35	35	28	26
Módulo al 300%, kg/cm ²	136	123	171	189	255	160
Módulo al 25%, kg/cm ²	12	12	11	10	9	5
Módulo de Young, kg/cm ²	184	172	96	72	46	29
Deformación por tracción, %	10	10	6	5	3	5
Dureza Shore A ₂	80	78	80	80	76	76

Ejemplo 8

Se estudió el efecto de un curado con azufre, en lugar de un curado con peróxido, sobre polímeros reforzados con sílice. Como testigo, se empleó un polímero de butadieno-acrilonitrilo comercialmente disponible que contenía 34% en peso de acrilonitrilo y tenía una viscosidad Mooney (ML 1 + 4 a 100°C) de 50. Se empleó para ilustrar el presente invento un polímero de butadieno-acrilonitrilo-metacrilato de hidroxietilo y que contenía 1% en peso de metacrilato de hidroxietilo. La amina añadida era Armeen T, 1,5% en peso basado en el polímero, y el tratamiento con calor se hizo en un molino de caucho a 150°C durante 3 minutos. Después del tratamiento con calor, el compuesto se dejó enfriar a temperatura ambiente y los ingredientes restantes se añadieron en un molino mantenido a 35-40°C. Las propiedades del vulcanizado se muestran en la Tabla VIII, de las cuales puede verse que los vulcanizados de acuerdo con este invento muestran propiedades significativamente mejoradas. La Tabla también muestra que el tiempo de chamuscado puede estar afectado por la incorporación de retardadores del chamuscado conocidos (ácido salicílico), como para el Ejemplo, Experimento nº 72.

TABLA VIII

Experimento nº	70	71	72
Polímero de butadieno-acrilonitrilo, peso	100	-	-
Polímero de butadieno-acrilonitrilo-metacrilato de hidroxietilo, peso	-	100	100
Sílice, peso	60	60	60
Ftalato de dioctilo, peso	12,5	12,5	12,5
Armeen T, peso	1,5	1,5	1,5
Molienda a 150°C durante 3 minutos			
Oxido de zinc, peso,	5	5	5
Acido esteárico, peso	1,5	1,5	1,5
Disulfuro de benzotiazilo, peso	1,5	1,5	1,5
Disulfuro de tetrametiltiuram, peso	0,5	0,5	0,5
Azufre, marca Spider, peso	1,75	1,75	1,75
Acido salicílico, peso	-	-	1,0
Tiempo de chamuscado, (t_5 a 125°C), minutos	-	6,5	20
Curado a 166°C durante minutos	5	15	15
<u>Propiedades del vulcanizado</u>			
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	250	273	273
Alargamiento, %	700	580	560
Módulo al 100% kg/cm ²	14	15	17
Módulo al 300%, kg/cm ²	50	89	98
Módulo al 25%, kg/cm ²	9	7	7
Módulo de Young, kg/cm ²	118	65	76
Deformación por tracción, %	26	13	13
Dureza Shore, A ₂	78	75	75

Ejemplo 9

Un polímero de estireno-butadieno-metacrilato de hidroxietilo que contenía aproximadamente 0,5% en peso de metacrilato de hidroxietilo y 23% en peso de estireno se mezcló con 50% en peso de sílice y 1,5% en peso de Armeen T y se molió en caliente a 150°C durante 3 minutos, como en el Ejemplo 1. Se llevó a cabo un experimento testigo en el que no estaba presente Armeen T. Se llevó a cabo un segundo experimento testigo en el que no estaba presente ninguna amina y se omitió la molienda en caliente.

Los compuestos así preparados se mezclaron a temperatura ambiente con la cantidad de DiCup 40C mostrada en la Tabla IX y a continuación se vulcanizaron durante 30 minutos a 160°C.

Las propiedades físicas de los vulcanizados se muestran en la Tabla IX de la que es evidente que el vulcanizado preparado de acuerdo con el presente invento tiene propiedades mejoradas.

TABLA IX

Experimento nº	80	81	82
Molienda en caliente	Sí	Sí	No
Amina presente	Sí	No	No
Peróxido de dicumilo, % en peso basado en el polímero	1,0	0,67	0,67
<u>Propiedades del vulcanizado</u>			
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	245	191	240
Alargamiento, %	500	530	540
Módulo al 100%, kg/cm ²	24	15	28
Módulo al 300%, kg/cm ²	128	80	123
Módulo al 25%, kg/cm ²	7	7	10
Módulo de Young, kg/cm ²	64	91	110
Deformación por tracción, %	5	9	14
Dureza Shore A ₂	75	72	79

Ejemplo 10

Empleando el polímero del Ejemplo 1 que contenía aproximadamente 34% en peso de acrilonitrilo y aproximadamente 1% en peso de metacrilato de hidroxietilo, se mezclaron porciones (100 partes en peso) de este polímero, en un molino de caucho, con 50 partes en peso de sílice (Experimento A) y para el Experimento B adicionalmente con 2 partes

en peso de estearato de sodio y para el Experimento C adicionalmente con 2 partes en peso de salicilato de amonio. La sílice empleada era HiSil 233. Los compuestos se trataron con calor en un molino de caucho durante 3 minutos a 150°C. Después de enfriar, los compuestos se colocaron en un molino de caucho frío (aproximadamente 40°C) y se añadió peróxido de dicumilo (DiCup 40C), en partes en peso por 100 partes en peso de polímero, como se muestra en la Tabla X. Los compuestos se vulcanizaron calentándolos a 160°C durante 30 minutos.

Las propiedades del vulcanizado, mostradas en la Tabla X demuestran claramente las propiedades mejoradas encontradas para los vulcanizados cargados con sílice de este invento cuando se comparan con el testigo, Experimento A.

TABLA X

Experimento	A	B	C
Polímero, peso	100	100	100
Sílice, peso	50	50	50
		Estearato de sodio	Salicilato de amonio
Aditivo, peso	-	2	2
Tratamiento con calor - 3 minutos a 150°C en el molino			
Peróxido de dicumilo, peso	4	4	3,5
Vulcanizar y calentar a 160°C durante 30 minutos			
<u>Propiedades del vulcanizado</u>			
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	306	260	335
Alargamiento, %	450	380	490
Módulo al 100%, kg/cm ²	35	31	25
Módulo al 300%, kg/cm ²	180	181	171
Módulo al 25%, kg/cm ²	12	9	8
Módulo de Young, kg/cm ²	146	59	47
Deformación por tracción, %	8	4	8
Dureza Shore A ₂	80	80	75

Ejemplo 11

El polímero de acrilonitrilo-butadieno-metacri_lato de hidroxietilo del Ejemplo 1, se mezcló con sílice y una gama de aditivos, como se muestra en la Tabla XI, se sometió a tratamiento con calor, moliéndolo a 150°C durante 3 minutos, se amasó con peróxido de dicumilo (DiCup 40C) y se vulcanizó por calentamiento durante 30 minutos a 160°C, como en el Ejemplo 1.

Las propiedades del vulcanizado se muestran en la Tabla XI, de las cuales es evidente que las propiedades mejoradas se encuentran para cada uno de los aditivos empleados en la etapa de tratamiento con calor.

TABLA XI

Experimento nº	D	E	F	G	H	I	J
Tipo de aditivo	I	II	III	IV	V	VI	VII
Cantidad de aditivo, peso	2	2	2	2	2	2	1,5
Peróxido de dicumilo, peso	4	4	4	4	4	4	6
<u>Propiedades del vulcanizado</u>							
Resistencia a la tracción kg/cm ²	315	286	300	300	266	300	260
Alargamiento, %	350	320	370	420	360	480	320
Módulo al 100%, kg/cm ²	35	38	35	30	35	30	40
Módulo al 300%, kg/cm ²	258	250	228	188	213	159	228
Módulo al 25%, kg/cm ²	8	9	9	9	10	9	9
Módulo de Young, kg/cm ²	54	54	57	61	74	71	58
Deformación por tracción, %	4	4	5	4	4	7	5
Dureza Shore, A ₂	77	77	78	77	78	78	79
I - Estearato de sodio							VII - Acido p-toluensulfónico
IV - Estearato de zinc							
II - Estearato de potasio							
V - Estearato de amonio							
III- Estearato de calcio							
VI - Acido esteárico							

Ejemplo 12

Empleando un polímero similar al del Ejemplo 1, se prepararon composiciones que contenían, por 100 partes en peso del polímero, 60 partes en peso de sílice, 15 partes en peso de ftalato de dioctilo y 2 partes en peso de los aditivos mostrados en la Tabla XII. Estas composiciones se trataron con calor moliéndolos a 150°C durante 3 minutos. Al enfriar, los ingredientes de amasado se mezclaron en un molino de caucho, frío (aproximadamente 40°C) como sigue, siendo todas las partes en peso por 100 partes en peso de polímero: óxido de zinc 5, ácido esteárico 1,5, disulfuro de benzotiazilo 1,5, disulfuro de tetrametiltiuram 0,5 y azufre 1,75. Estos compuestos se vulcanizaron calentándolos a 166°C durante 15 minutos.

Las propiedades del vulcanizado se dan en la Tabla XII. Las propiedades del vulcanizado mejoradas se encuentran con todos los aditivos empleados con el sistema de vulcanización con azufre.

TABLA XII

Experimento nº	K	L	M	N	O
Tipo de aditivo	1	2	3	4	5
<u>Propiedades del vulcanizado</u>					
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	274	263	282	281	273
Alargamiento, %	570	560	560	530	540
Módulo al 100%, kg/cm ²	15	17	20	20	20
Módulo al 300%, kg/cm ²	105	105	108	125	115
Módulo al 25%, kg/cm ²	7	7	7	8	7
Módulo de Young, kg/cm ²	65	68	98	83	67
Deformación por tracción, %	15	16	11	13	12
Dureza Shore A ₂	75	75	74	77	74

1 - Estearato de sodio
2 - Estearato de potasio
3 - Estearato de zinc

4 - Acido esteárico
5 - Acido oleico.

Ejemplo 13

Las muestras del polímero de acrilonitrilo, butadieno y metacrilato de hidroxietilo del Ejemplo 1 se mezclaron con 50 partes en peso, por 100 partes en peso del polímero, de sílice y las cantidades de óxido de magnesio, en partes en peso por 100 partes en peso del polímero, mostradas en la Tabla XIII. Estos compuestos se trataron luego con calor moliéndolos en un molino de caucho a 150°C durante 3 minutos. Después de enfriarse, el compuesto se colocó en un molino de caucho frío (aproximadamente 40°C) y se añadió peróxido de dicumilo (DiCup 40C) y se mezcló íntimamente en las cantidades, como partes en peso por 100 partes en peso de polímero, mostradas en la Tabla XIII.

Los compuestos se vulcanizaron luego por calentamiento a 160°C durante 30 minutos y se determinaron las propiedades del vulcanizado, mostrándose los resultados en la Tabla XIII. Con 1 parte de óxido de magnesio se observa una reducción en el módulo de Young; con 5 partes de óxido de magnesio se reducen notablemente el módulo de Young, la deformación por tracción y la dureza y se aumenta notablemente el módulo al 300%.

TABLA XIII

Experimento nº	131	132	133	134	135
Oxido de magnesio, peso	0	1	2	5	10
Oxido de dicumilo, peso	4	4	5	4	3,5

Propiedades del vulcanizado

Resistencia a la tracción, kg/cm ²	311	341	274	294	333
Alargamiento, %	420	450	320	350	360
Módulo al 100%, kg/cm ²	40	40	52	45	45
Módulo al 300%, kg/cm ²	208	206	253	250	279
Módulo al 25%, kg/cm ²	13	12	14	12	12
Módulo de Young, kg/cm ²	146	126	125	94	90
Deformación por tracción, %	7	9	5	5	6
Dureza Shore A ₂	82	80	82	79	78

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 silicato de calcio o sílice, mejorados, que comprende preparar una mezcla de un polímero, sílice o silicato de calcio y un aditivo, someter dicha mezcla a un tratamiento en el que se cizalla a una temperatura de aproximadamente 100° a aproximadamente 175°C, enfriar dicha mezcla, incorporar en dicha mezcla compuestos activos de vulcanización y vulcanizar por calentamiento a una temperatura elevada para producir el vulcanizado cauchoide cargado con sílice o silicato de calcio mejorado, caracterizado porque dicho polímero es un polímero de hidrocarbilo vulcanizable que contiene de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 80 milimoles de grupos hidroxilo por 100 gramos de polímero, la cantidad de sílice o silicato de calcio es de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 partes en peso por 100 partes en peso de polímero, y dicho aditivo se selecciona de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 partes en peso,

por 100 partes en peso de polímero, de una amina seleccionada de los compuestos de la fórmula



en los 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'' o un grupo cicloalcohol de C_4-C_{30} o un grupo alcarilo de C_7-C_{20} unido al átomo de nitrógeno, por medio del componente alcohol del grupo alcarilo, R' es un grupo alcohol o alcoholeno lineal o ramificado de C_1-C_{30} , y R'' y R''' , que pueden ser iguales o diferentes, son un grupo alcohol de C_1-C_{10} , de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 partes en peso, por 100 partes en peso de polímero, de un ácido orgánico o una de sus sales seleccionada de los ácidos grasos de $C_{15}-C_{20}$, los ácidos grasos insaturados de $C_{15}-C_{20}$ y los ácidos carboxílicos aromáticos, o una de sus sales de metal alcalino, metal alcalino-térreo o amonio y de los ácidos aril-sulfónicos, y de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 partes en peso, por 100 partes en peso de polímero, de óxido de magnesio.

2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, caracterizado porque 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 o silicato de calcio tiene un tamaño de partícula medio de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,1 micras.

4ª.- El procedimiento de la reivindicación 2ª, caracterizado porque el cizallamiento se realiza en un molino de caucho o un mezclador interno.

5ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, caracterizado porque el polímero de hidrocarbilo vulcanizable que contiene grupos hidroxilo se selecciona esencialmente de polímeros de diolefinas conjugadas de C_4-C_6 , polímeros de diolefinas conjugadas de C_4-C_6 y al menos otro monómero que contiene vinilo o vinilideno copolimerizable, polímeros que comprenden una isoolefina de C_4-C_6 y polímeros que comprenden una o dos alfa-olefinas.

6ª.- El procedimiento de la reivindicación 5ª, caracterizado porque el polímero de hidrocarbilo se selecciona de polímeros de butadieno-estireno que contienen grupos hidroxilo, polímeros de butadieno-acrilonitrilo que contienen grupos hidroxilo, polímeros de isopreno-acrilonitrilo que contienen grupos hidroxilo y polímeros de butadieno-metacrilonitrilo que contienen grupos hidroxilo.

7ª.- El procedimiento de la reivindicación 6ª, caracterizado porque los grupos hidroxilo han sido incorporados al polímero por copolimerización de radicales libres en emulsión con un monómero seleccionado de acrilato de hidroxi-

etilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxipropilo, crotonato de hidroxipropilo, maleato de di-(2-hidroxietilo), fumarato de di-(2-hidroxietilo), N-etanol-acrilamida, éter hidroxietil-vinílico y éter dietilen-glicol-monovinílico.

8ª.- El procedimiento de la reivindicación 5ª, caracterizado porque el polímero de hidrocarbilo se selecciona de polibutadieno que contiene grupos hidroxilo, polímeros de isobutileno-isopreno que contienen grupos hidroxilo, polímero de isobutileno-isopreno clorados o bromados que contienen grupos hidroxilo, polímeros de etileno-propileno que contienen grupos hidroxilo y polímeros de etileno-propileno-diolefina no conjugada que contienen grupos hidroxilo.

9ª.- El procedimiento de la reivindicación 7ª, caracterizado porque el polímero que contiene grupos hidroxilo se mezcla con un polímero similar que no contiene grupos hidroxilo en una proporción tal que la concentración de grupos hidroxilo sea de aproximadamente 4 a aproximadamente 60 milimoles por 100 gramos de la mezcla de polímeros.

10ª.- El procedimiento de la reivindicación 5ª, caracterizado porque el polímero es un polímero de butadieno-estireno o butadieno-acrilonitrilo que contiene un monómero copolimerizado seleccionado de acrilato o metacrilato de hidroxietilo o hidroxipropilo, el aditivo es una amina seleccionada de compuestos de fórmula $R-NH_2$ y $R-NHR'$ en los

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 R' es un grupo alcoholilo o alcoholileno lineal o ramificado de $C_{10}-C_{20}$, y el vulcanizado contiene opcionalmente de aproximadamente 5 a aproximadamente 150 partes en peso, por 100 partes en peso de polímero, de carga adicional.

11ª.- El procedimiento de la reivindicación 5ª, caracterizado porque el polímero es un polímero de butadieno-estireno y butadieno-acrilonitrilo que contiene un monómero copolimerizado seleccionado de acrilato o metacrilato de hidroxietilo o hidroxipropilo, el aditivo es ácido esteárico o una de sus sales de sodio, potasio o zinc, y el vulcanizado contiene opcionalmente de aproximadamente 5 a aproximadamente 150 partes en peso, por 100 partes en peso de polímero, de carga adicional.

12ª.- Un procedimiento para la obtención de vulcanizados cauchoides.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cincuenta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28. MAR 1978

P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Poder

