



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

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

ES (10) ES (11) (21) NUMERO **478663** (10) A1
FECHA DE PRESENTACION
15 MAR. 1978

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
22277/77	26 de mayo de 1.977	INGLATERRA

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(63) PATENTE DE LA QUE ES D.V.S.CNARIA
	C08K 9/04; C08L 7/10, 25/10	470.237

(64) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION POLIMERICA CARGADA.

(71) SOLICITANTE (ES)

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Imperial Chemical House, Millbank, Londres SW1P 3JF, Inglaterra.

(72) INVENTOR (ES)

JAMES DEREK BIRCHALL., JOHN HUTCHINSON.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar nuevas composiciones poliméricas orgánicas cargadas.

Es bien conocido el modificar las propiedades de una amplia variedad de polímeros orgánicos, mediante la incorporación en dichos polímeros de uno o más materiales inorgánicos en forma finamente dividida. Estos materiales inorgánicos, conocidos generalmente como cargas, son normalmente menos costosos que los polímeros orgánicos y pueden servir para aumentar la masa del polímero resultante y permitir así la utilización de un polímero de forma más económica, pudiendo servir también para realzar por lo menos algunas de las propiedades físicas del polímero, por ejemplo la dureza, módulo de tracción, resistencia a la tracción o resistencia al desgaste del polímero.

No solo es conveniente hacer que dichas cargas sean compatibles en la medida mayor posible con los polímeros orgánicos, sino que también es conveniente el poder preparar composiciones que contengan elevadas proporciones de carga, al objeto de conferir las ventajas físicas y económicas de la carga a la composición resultante en el mayor grado practicable. En especial, es deseable, teniendo en cuenta la posible escasez de materiales crudos de hidrocarburos, poder utilizar cargas baratas y fácilmente disponibles en el mayor grado posible.

Se ha encontrado ahora que es posible modificar una amplia variedad de cargas básicas de tal modo que las cargas modificadas se incorporan más fácilmente en un polímero orgánico y de tal modo que la composición polimérica resultante conteniendo carga modificada posee propiedades superiores a las de una composición polimérica que contiene una carga sin modificar.

Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para la obtención de una carga particulada revestida, cuyo proceso comprende aglomerar en la superficie de una carga particulada básica, un polímero orgánico que contiene grupos ácidos, cuyo polímero contiene al menos un grupo insaturado y tiene un peso molecular no superior a 100.000.

Dentro del alcance del término "polímero" en la expresión "polímero orgánico conteniendo grupos ácido" se incluyen los oligómeros, pudiendo ser realmente el peso molecular del polímero tan bajo como de 200 y pudiendo ser el número de las unidades recurrentes suficientemente bajo para que el polímero (u oligómero) sea un líquido.

Dentro del alcance del término "grupos ácido" en la expresión "polímero orgánico conteniendo grupos ácido" no solo se incluyen los polímeros orgánicos conteniendo grupos ácido en forma del ácido libre, sino también sales de grupos ácido y grupos convertibles a grupos ácido libre bajo las condiciones del proceso, por ejemplo grupos anhídrido.

La invención proporciona también una carga particulada básica en cuya superficie se encuentra aglomerado un polímero orgánico que contiene al menos un grupo insaturado y que posee un peso molecular no superior a 100.000.

Estos productos de la invención contienen al polímero orgánico insaturado unido o aglomerado en la superficie de la carga particulada.

Se cree que el polímero orgánico reacciona con la carga particulada básica y se une químicamente a la superficie de la carga particulada. En realidad, el polímero orgánico no se separa de la carga cuando esta última se lava en un disolvente para el polímero, incluso en un disolvente hirviendo.

Las cargas de la presente invención tienen algunas de las propiedades de las partículas de carga a partir de las cuales se derivan y, en adición, tienen una elevada compatibilidad con los polímeros orgánicos o imparten una resistencia valiosa a través de la asociación final de las cargas en una composición polimérica orgánica en la cual se incorporan. Los productos tienen también la valiosa propiedad, con respecto a la carga sin modificar, de poderse mezclar mucho más fácilmente con un polímero orgánico.

De acuerdo con otra modalidad de la invención, se proporciona una composición polimérica que comprende una matriz de un polímero orgánico que tiene, incorporada en el mismo, una carga particulada básica en cuya superficie se ha unido un polímero orgánico que contiene al menos un grupo insaturado y que tiene un peso molecular no superior a 100.000.

Se puede emplear cualquier carga particulada en el proceso de esta invención, a condición de que la carga sea básica y de este modo capaz de aglomerar al polímero orgánico que contiene grupos ácido. La carga puede ser, por ejemplo, un óxido, un hidróxido, un carbonato o un carbonato básico. La carga deberá ser naturalmente insoluble en agua. Cargas adecuadas incluyen óxidos, hidróxidos, carbonatos y carbonatos básicos de metales alcalinotérreos y de aluminio y zinc, especialmente carbonatos. Los carbonatos preferidos son los de calcio y magnesio, especialmente carbonato de calcio. Un hidróxido adecuado es el hidróxido de magnesio. Las partículas de carga pueden ser de origen natural o sintético. Por ejemplo, el carbonato de calcio puede tener la forma de creta molida o la forma de carbonato de calcio precipitado, por ejemplo carbonato de calcio preparado por carbonación de lechada de cal.

Se pueden usar mezclas de cargas particuladas básicas.

Las partículas de carga útiles en esta invención pueden tener cualquier forma adecuada para una carga, pudiendo tener una amplia variedad de formas y tamaños de partículas.

5 Por ejemplo, pueden tener una forma sustancialmente esférica, aunque, si se desea, pueden tener la forma fibrilas o laminar.

Más normalmente, las partículas de carga tendrán un tamaño del orden de 40 Angstrom a 1 mm, aunque se prefiere, teniendo en cuenta el mayor efecto reforzante, que el tamaño
10 de partícula sea del orden de 40 a 1.000 Angstrom, por ejemplo de 200 Angstrom aproximadamente.

Más convenientemente, la carga particulada básica tiene la forma de un polvo finamente dividido, de libre fluencia, y se encuentra en una forma en la cual dichas cargas se
15 pueden encontrar normalmente en el comercio.

El polímero orgánico conteniendo grupos ácido, al cual se une la carga particulada básica en el proceso de esta invención, puede contener al menos un grupo ácido por molécula. Grupos ácido adecuados incluyen los grupos ácido carboxílico. El polímero orgánico conteniendo grupos ácido puede
20 contener, en promedio, más de un grupo ácido por molécula y, en realidad, es preferible que el polímero contenga más de uno de tales grupos por molécula, ya que en general cuanto mayor sea el número de tales grupos por molécula más fácilmente
25 será el polímero soluble en agua o por lo menos más fácilmente dispersable en agua, permitiendo así que el proceso de esta invención se pueda efectuar en un medio acuoso.

La solubilidad o dispersabilidad del polímero orgánico conteniendo grupos ácido se puede aumentar formando
30 una sal del grupo ácido, por ejemplo una sal de metal alcalino,

una sal amónica o una sal de trialkilamonio de un grupo ácido carboxílico. Un ejemplo de un grupo convertible a un grupo ácido libre bajo las condiciones del proceso, es un grupo anhídrido de ácido carboxílico que se puede hidrolizar a un ácido libre en el proceso, particularmente cuando el proceso se efectúa en un medio acuoso.

El polímero orgánico conteniendo grupos ácido contiene también al menos un grupo insaturado por molécula, por ejemplo un grupo etilénicamente insaturado. El grupo deberá ser capaz preferiblemente de participar en una reacción de reticulación. El polímero contiene preferiblemente una pluralidad de grupos insaturados. El grupo insaturado capaz de participar en la reticulación forma parte preferiblemente de una estructura de polidieno, es decir un polímero derivado de un dieno, pero puede ser parte de una estructura polimérica de otra derivación, si así se desea. Ejemplos de estructuras de polidieno son los polímeros o copolímeros derivados por polimerización o copolimerización de uno o más dienos, de los cuales el más convenientemente disponible es el butadieno, si bien pueden emplearse otros si así se desea, por ejemplo isopreno, cloropreno (clorobutadieno) o mezclas de los mismos. Ejemplos de otros compuestos que se pueden copolimerizar con el dieno o dienos, incluyen una amplia gama de monómeros vinílicos, por ejemplo estireno, acrilonitrilo y mezclas de ambos.

Polímeros orgánicos conteniendo grupos ácido adecuados incluyen los ácidos polidienocarboxílicos y ácidos polidienopolicarboxílicos, especialmente polidienos de ácidos dicarboxílicos, por ejemplo ácido polibutadieno dicarboxílico.

Tales ácidos polidienocarboxílico se pueden preparar haciendo reaccionar un polidieno, por ejemplo polibuta-

5 dieno, poliisopreno o caucho natural, con ácido mercaptoacético, por oxidación de los grupos insaturados en un polidieno, o por copolimerización de un dieno con un monómero insaturado
10 conteniendo un grupo ácido carboxílico o un grupo que es capaz de convertirse en dicho grupo. Por ejemplo, se puede copolimerizar un dieno, por ejemplo butadieno o isopreno, con acetato de vinilo y los grupos acetato del copolímero resultante se pueden hidrolizar a grupos ácido carboxílico. Se puede preparar también un polímero orgánico conteniendo grupos ácido por
15 reacción de un polímero insaturado, por ejemplo un polidieno, por ejemplo polibutadieno, con anhídrido maléico. El aducto así formado de un polidieno y anhídrido maléico, se puede convertir, si se desea, a una sal antes de su empleo en el proceso de la invención, o bien puede emplearse como tal en el
20 proceso.

25 El polímero orgánico conteniendo grupos ácido es con preferencia uno que tiene un peso molecular del orden de 200 a 50.000 y especialmente de 1.000 a 5.000. Igualmente es preferible que el polímero orgánico conteniendo grupos ácido sea líquido a la temperatura a la cual se efectua el proceso, por ejemplo a temperatura ambiente. De este modo, cuando el polímero orgánico conteniendo grupos ácido es líquido, se puede unir convenientemente a la carga particulada sin la acción de un disolvente o dispersante para el polímero. Dichos polímeros líquidos tendrán desde luego un peso molecular relativamente bajo, por ejemplo del orden de 1.000 a 5.000. Cuando el polímero orgánico que contiene grupos ácido no es un líquido, el proceso de la invención debe efectuarse en presencia de un disolvente o dispersante para el polímero. De nuevo se prefieren los polímeros de peso molecular relativamente bajo ya que
30 tales polímeros pueden disolverse o dispersarse más fácilmente

en un disolvente o dispersante, y pueden disolverse o dispersarse en una concentración mucho mayor que los polímeros de alto peso molecular.

5 La capacidad del polímero orgánico conteniendo grupos ácido para unirse a la carga particulada depende en cierto grado de factores tales como peso molecular y número de grupos ácido en el polímero. En general, cuanto mayor es el número de grupos ácido por molécula mayor será la capacidad del polímero para unirse a la carga.

10 El proceso de la invención se efectúa formando una mezcla de la carga particulada básica y polímero orgánico conteniendo grupos ácido. La mezcla se puede calentar, aunque el calentamiento puede no ser necesario, especialmente cuando se utiliza un disolvente o dispersante para el polímero y/o
15 cuando el grupo ácido es particularmente reactivo. De este modo, la unión se puede efectuar a una temperatura comprendida dentro de una amplia gama, en función de los materiales usados. La velocidad a la cual tiene lugar la unión de la carga particulada básica y polímero orgánico conteniendo grupos ácido,
20 aumenta normalmente a medida que se utilizan mayores temperaturas, pero a elevadas temperaturas tiende a incrementar el riesgo de la descomposición del polímero orgánico. De este modo, la unión se efectúa preferiblemente a una temperatura de 0 a 200°C, si bien pueden emplearse, si se desea, otras temperaturas.
25 Las condiciones óptimas se pueden determinar por simple experimentación. El tiempo requerido depende solamente de los materiales y de las condiciones usadas, pero normalmente es del orden de 1 minuto a 6 horas. La unión se puede efectuar más convenientemente a presión ambiente, aunque pueden emplearse,
30 se, si se desea, presiones mayores o inferiores.

La unión de los componentes se puede favorecer adicionalmente de diversos modos. Por ejemplo, la mezcla se puede agitar o se puede moler, por ejemplo en un molino de bolas. Igualmente, se puede emplear un disolvente o dispersante para el polímero orgánico conteniendo grupos ácido, siendo necesario cuando el polímero es un sólido. El disolvente o dispersante puede servir para diversas funciones de utilidad. Así, puede reducir la viscosidad del polímero orgánico conteniendo grupos ácido, mejorar la facilidad y homogeneidad del esparcido del polímero sobre las partículas de carga básica, promover el contacto íntimo y la interacción entre los componentes, favorecer el control de la temperatura de la mezcla o ayudar a evitar la degradación del polímero excluyendo oxígeno del mismo.

En general, es preferible usar un disolvente en el cual el polímero se disuelva prácticamente de forma completa en lugar de dispersarse, y el proceso se describirá de aquí en adelante con referencia a la utilización de dicho disolvente. El disolvente puede ser químicamente inerte hacia el polímero y carga básica y en especial es conveniente que sea inerte hacia la carga básica de modo que no sea adsorbido preferentemente sobre la misma en un grado que disminuya apreciablemente la afinidad del polímero orgánico por la superficie de las partículas de carga básica.

Ejemplos de disolventes orgánicos incluyen hidrocarburos, por ejemplo hidrocarburos alifáticos, aromáticos, aralifáticos o cicloalifáticos, por ejemplo tolueno, xileno y fracciones de petróleo; hidrocarburos halogenados especialmente clorados, por ejemplo cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,2-dicloroetano, tricloroetileno y tetracloroetileno; éteres, por ejemplo éter dietílico; y mez-

5 clas de los anteriores. La elección del disolvente estará gobernada por factores tales como baja inflamabilidad, baja toxicidad y punto de ebullición, que pueden ser significativos tanto en el empleo como en la separación del disolvente de la carga particulada tratada.

10 Un disolvente preferido para el polímero orgánico que contiene grupos ácido es el agua, teniendo en cuenta su fácil manejo, su bajo costo y ausencia de problemas de toxicidad. Por otra parte, la carga particulada básica, especialmente cuando es una carga preparada de forma sintética y de pequeño tamaño de partícula, por ejemplo carbonato de calcio preparado por carbonación de lechada de cal, se puede disponer en forma de dispersión acuosa, y el empleo de agua como disolvente para el polímero orgánico conteniendo grupos ácido evita la necesidad de separar la carga de la dispersión acuosa. La naturaleza del disolvente que se utiliza dependerá del número de grupos ácido del polímero orgánico conteniendo grupos ácido y del peso molecular del polímero. Así, puesto que los polímeros orgánicos son en general fácilmente solubles en disolventes orgánicos, la concentración deseada del polímero orgánico conteniendo grupos ácido en un disolvente orgánico puede conseguirse incluso cuando el peso molecular del polímero varía en una amplia gama, hasta el límite de 100.000. Igualmente, y puesto que los grupos ácido del polímero pueden tener en general poco efecto sobre la solubilidad en disolventes orgánicos, el número de tales grupos por molécula no es en general crítico. Por otra parte, cuando se emplea agua como disolvente, el peso molecular y el número de grupos ácido por molécula es mucho más crítico. Puesto que los polímeros orgánicos son en general como máximo solo escasamente solubles en

15

20

25

30

agua y puesto que la solubilidad disminuye generalmente a medida que aumenta el peso molecular del polímero, los polímeros orgánicos conteniendo grupos ácido, de bajo peso molecular, se prefieren cuando se utiliza agua como disolvente. Es preferible un peso molecular de 200 a 50.000. Más preferentemente, el peso molecular es de 1.000 a 5.000. Puesto que la solubilidad en agua del polímero tenderá a aumentar a medida que lo hace el número de grupos ácido por molécula, se prefiere una pluralidad de grupos ácido cuando se utiliza agua como disolvente. Para un polímero de peso molecular dado, el número de grupos ácido necesarios para conseguir la deseada solubilidad en agua, se puede determinar experimentalmente. El número preciso dependerá del polímero particular y del peso molecular elegido y de la concentración de polímero orgánico conteniendo grupos ácido que se desea en la solución acuosa. Los grupos ácido en forma de sales pueden servir también para mejorar la solubilidad en agua del polímero.

La proporción de disolvente deberá ser suficiente para disolver al polímero orgánico que contiene grupos ácido, ya que la solución incompleta podría traducirse en una concentración local indeseable de polímero sin unir, debiendo ser suficiente para producir una solución que pueda fluir y mezclarse fácilmente con las partículas de carga básica. Las proporciones adecuadas se pueden determinar por simple experimentación y no son necesariamente críticas.

Igualmente, es importante que la cantidad de solución conteniendo polímero orgánico que contiene grupos ácido, sea suficiente para cubrir la superficie de las partículas básicas de carga en la forma más completa posible en el caso de que se deseen obtener los mejores productos, es decir las car-

gas de mayor utilidad. Convenientemente, puede emplearse un exceso de solución suficiente para producir una mezcla totalmente humectada. La carga particulada revestida se puede separar de la solución y secarse.

5 La unión o aglomeración se puede efectuar en presencia de agentes protectores, por ejemplo antioxidantes, y/o en una atmósfera inerte, por ejemplo nitrógeno, argon o vapor disolvente, si se desea proteger al polímero contra la deterioración durante cualquier calentamiento que pueda ser necesario.

10 La proporción del polímero orgánico conteniendo grupos ácido y las partículas de carga básica puede variarse dentro de amplios límites, según los materiales particulares empleados y según las propiedades deseadas en el producto y en la composición polimérica en la cual se incorporan finalmente las partículas de carga revestidas.

15 Normalmente, las presentes partículas de carga revestidas contienen del orden de 0,2 a 40% en peso del polímero orgánico y correspondientemente de 99,8 a 60% en peso de la carga particulada, aunque pueden prepararse, si se desea, productos que tengan proporciones fuera de esta gama. Las proporciones preferidas son de 1 a 20% en peso de polímero orgánico unido a la carga particulada básica, más preferiblemente de 1 a 10% en peso.

20 Cuando el polímero orgánico conteniendo grupos ácido ha sido aplicado y unido a la superficie de las partículas de carga básicas, el producto resultante puede tener una forma en la cual se puede utilizar directamente como carga, o puede necesitar un tratamiento mecánico, por ejemplo molturación, para disgregar los aglomerados y reducir la carga a un

25

30

tamaño de partícula adecuadamente pequeño. Esto no es esencial en todos los casos ya que cualquier disgregación necesaria de los aglomerados puede tener lugar satisfactoriamente mientras se incorpora la carga en una composición polimérica, por ejemplo por molienda.

5

Puesto que el polímero orgánico que se une a la superficie de la carga particulada contiene al menos un grupo insaturado, la carga, cuando se incorpora en una matriz de polímero orgánico, puede hacerse reaccionar con el ulterior polímero a través del grupo insaturado, especialmente cuando el polímero orgánico ulterior contiene por sí mismo dicho grupo, por ejemplo cuando el polímero orgánico de matriz es un caucho curable, es decir vulcanizable. Como resultado de esta reacción, la carga se puede unir al polímero orgánico de matriz en el cual se incorpora con el resultado de que la composición polimérica resultante tendrá propiedades superiores a las de una composición polimérica que contiene una carga que ha sido unida a un polímero orgánico conteniendo grupos ácido que no contiene insaturación.

10

15

20

Cuando el polímero orgánico de matriz con el cual se mezcla la carga y en el cual se incorpora no contiene por sí mismo insaturación, la reacción de este polímero orgánico con el polímero orgánico insaturado unido a la superficie de las partículas de carga puede tener lugar mediante la generación de radicales libres durante la operación de mezclado, por ejemplo sometiendo a esfuerzo cortante la mezcla o incluyendo un generador de radicales libres en la mezcla.

25

30

El polímero orgánico de matriz en el cual pueden incorporarse los productos de esta invención, pueden tener cualquier forma conveniente y la incorporación se puede efectuar

5 tuar por medios mezcladores convencionales. Este polímero puede ser una resina termoenduracible, por ejemplo una resina de poliéster, pero con preferencia es una resina termoplástica y puede ser cualquier homopolímero o copolímero que tenga propiedades físicas que permitan la incorporación de los nuevos productos como cargas. Más preferiblemente es una resina que contiene insaturación y que de este modo es curable (vulcanizable).

10 El polímero puede ser un material plástico o cauchutoso, masivo o particulado, en el cual puede incorporarse las cargas de esta invención por acción mecánica, por ejemplo molienda.

15 Químicamente, el polímero puede ser de una constitución ampliamente variable y puede ser, por ejemplo, cualquier caucho o resina natural o sintética conocida en la técnica como utilizable en combinación con una carga. Los productos de esta invención son especialmente útiles como cargas en cauchos naturales o sintéticos, por ejemplo cauchos a base de butadieno, por ejemplo cauchos de butadieno-estireno y butadieno-acrilonitrilo, polibutadieno, poliisopreno y caucho natural.

20 La composición polimérica puede producirse también mezclando un polímero orgánico de matriz con una carga particulada básica y con un polímero orgánico conteniendo grupos ácido que contiene también al menos un grupo insaturado y que tiene un peso molecular no superior a 100.000.

25 Se cree que durante el proceso de mezcla las partículas de carga básicas se unen al polímero orgánico conteniendo grupos ácido. No es necesario que todo el polímero orgánico conteniendo grupos ácido se una a la carga particulada

30

básica durante la operación de mezcla. Realmente, la unión puede que no tenga lugar tan fácilmente como en el caso en donde la carga particulada básica se une al polímero orgánico conteniendo grupos ácido en ausencia de un polímero de matriz, por ejemplo cuando se mezcla en presencia de un disolvente para el polímero orgánico conteniendo grupos ácido, y puede ser conveniente utilizar en este proceso una cantidad de polímero orgánico conteniendo grupos ácido, en peso, de carga particulada básica que sea superior a la normalmente utilizada.

La proporción óptima de carga a cuya superficie se une un polímero orgánico, con respecto al polímero orgánico matriz en el cual se incorpora, se determinará mediante el empleo al cual está proyectado el polímero cargado. En general, será suficiente de 5 a 300% de carga en peso de polímero orgánico matriz en el cual se incorpora, preferiblemente 10 a 200% en peso.

La composición polimérica puede contener también aditivos convencionales por ejemplo antioxidantes, plastificantes, aceleradores de la vulcanización, pigmentos, antiozonantes y otras cargas distintas a las de la presente invención.

La invención se ilustra por los siguientes ejemplos.

EJEMPLOS 1 y 2

Se pasan 300 litros/hora de dióxido de carbono y 450 litros/hora de aire a través de 7 litros de lechada de cal (conteniendo 38 g de Ca(OH)_2 por litro) hasta que el pH de la suspensión alcanza el valor de 7. La suspensión se envejece entonces deteniendo el flujo de dióxido de carbono y manteniendo el flujo de aire y el calentamiento de la suspensión hasta que se alcanza una temperatura de 85°C después de 15 mi-

nutos. La temperatura de la suspensión se mantiene entonces a 85°C y se pasan, a través de la suspensión, 30 litros/hora de dióxido de carbono y 45 litros/hora de aire hasta que el pH de la suspensión resultante de carbonato de calcio es de 8.

5 se prepara un aducto de polibutadieno-anhidrido maléico haciendo reaccionar 100 partes en peso de polibutadieno (Mn 1300) con 25 partes en peso de anhidrido maléico, bajo una atmósfera de nitrógeno y en presencia de una pequeña cantidad de xileno y antioxidante, a una temperatura de 190°C, hasta
10 que permanece poca o ninguna cantidad de anhidrido maléico libre. La sal de trietilamonio del semiéster de metilo del aducto resultante de polibutadieno-anhidrido maléico se prepara entonces haciendo reaccionar el aducto con metanol y trietil
amina a una temperatura de 80°C, durante 1 hora.

15 Finalmente, se mezcla una suspensión de carbonato de calcio (tamaño de partícula: 70 milimicras aproximadamente) preparada en la forma descrita anteriormente, y conteniendo 100 partes en peso de carbonato de calcio, con 3 partes en peso de la sal de trietilamonio anteriormente descrita (en
20 forma de una solución acuosa conteniendo 60 g de la sal por litro) a una temperatura de 85°C, durante 15 minutos, y la suspensión de carbonato de calcio así tratada se filtra y el producto separado se seca por calentamiento en un horno a 110°C. El producto se muele entonces ligeramente. El producto se deno-
25 mina a continuación carga A.

30 Con fines comparativos, se hace reaccionar una suspensión de carbonato de calcio preparada como anteriormente se ha descrito, que contiene 100 partes en peso de carbonato de calcio, con 2,5 partes en peso de estearato de amonio (en forma de una solución acuosa conteniendo 75 g de estearato amónico por litro), a una temperatura de 85°C durante 15 minu-

tos, y el carbonato cálcico así tratado se separa, se seca y se muele ligeramente siguiendo el procedimiento anteriormente descrito. El carbonato cálcico tratado se denomina de aquí en adelante carga B.

5

Con el fin de comparar los efectos reforzantes de la carga A y de la carga B, las cargas se combinan por separado, en un molino de doble rodillo, con una formulación de caucho sin curar que contiene caucho de estireno-butadieno (SBR 1502) (Ejemplo 1 y ejemplo comparativo respectivamente) o caucho natural (SMR5) (Ejemplo 2 y ejemplo comparativo respectivamente, curándose las composiciones combinadas por calentamiento a una temperatura de 153°C y determinándose entonces las propiedades de las composiciones de caucho curadas.

10

15

En la Tabla 1 se ofrecen los detalles de los componentes de las composiciones de caucho en partes en peso, los tiempos de curado y las propiedades de las composiciones de caucho curadas.

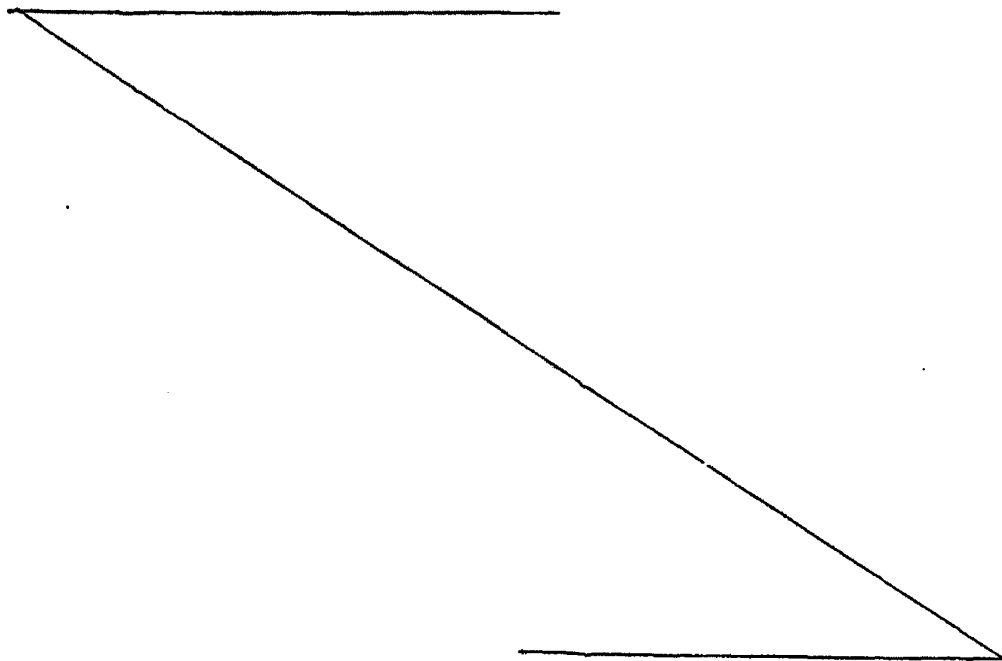


TABLA I

	<u>Ejemplo 1</u>	<u>Ejemplo comparativo</u>	<u>Ejemplo 2</u>	<u>Ejemplo com- parativo</u>
Caucho de estireno-bu- tadieno (SBR 1502)	200	200	-	-
Caucho natural (SMR 5)	-	-	200	200
Oxido de zinc	10	10	10	10
Acido esteárico	2	2	2	2
Vulcafor F	4	4	4	4
Azufre	5	5	5	5
Carga A	200	-	200	-
Carga B	-	200	-	200
Tiempo curado (minutos)	8,5	10	7	7
Resistencia a la trac- ción (kg/cm ²)	56	43	161	147
Alargamiento a la rotu- ra, %	419	505	531	538
Módulo de tracción al 300 % (kg/cm ²)	43	23	80	64
Resistencia al desgarro (ángulo) (kg F/mm)	33	23	68	55
Resiliencia %	52	42	67	73
Acumulación de calor Δ T ₉₀ (Goodrich, ASTM D623-67)	34	40	-	-

EJEMPLO 3

Una suspensión de carbonato de calcio, preparada por carbonación de lechada de cal siguiendo el procedimiento del ejemplo 1, se filtra y la torta de filtro resultante se suspende en una mezcla de acetona y agua y se filtra de nuevo, dejándose secar la torta de filtración resultante mediante reposo de la misma en aire a temperatura ambiente y ulterior calentamiento a 100°C, moliéndose ligeramente por último el carbonato de calcio (tamaño de partícula: 70 milimicras).

Se mezclan luego 250 partes en peso del carbonato de calcio particulado con 12,5 partes en peso de un ácido polibutadienodicarboxílico (Mn 4000) y 730 partes en peso de tricloroetileno y la mezcla se muele con bolas a temperatura ambiente durante 2 horas. La mezcla se filtra entonces y la torta filtrante separada se seca en aire a temperatura ambiente seguido por calentamiento a 40°C y por último se muele ligeramente para producir un carbonato de calcio particulado que tiene, unido al mismo, 2,5 % en peso de polibutadieno. El carbonato de calcio se denomina de aquí en adelante Carga C.

Con fines comparativos, se repite el procedimiento anteriormente descrito en dos experimentos separados, excepto que el ácido polibutadienodicarboxílico se sustituye en uno de los experimentos por ácido esteárico y en el otro experimento se omite.

Las cargas de carbonato cálcico producidas se denominan de aquí en adelante Cargas D y E respectivamente.

Los efectos reforzantes de las cargas C, D y E en caucho de estireno-butadieno se determinan siguiendo el procedimiento descrito en los ejemplos 1 y 2. En la Tabla 2 se ofrecen detalles de los componentes de las composiciones de

caucho en partes en peso, los tiempos de curado y las propiedades de las composiciones de caucho curadas.

TABLA 2

	<u>Ejemplo 3</u>	<u>Ejemplo Comparativo</u>	<u>Ejemplo Comparativo</u>
5	Caucho de Estireno-butadieno (SBR 1502)	100	100
	Oxido de zinc	5	5
	Acido esteárico	1	1
	Vulcafor F	2	2
	Azufre	2,5	2,5
10	Carga C	100	-
	Carga D	-	100
	Carga E	-	100
	Tiempo de curado (minutos)	8	7
	Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	53	46
15	Alargamiento a la rotura, %	500	556
	Módulo de tracción al 300% (kg/cm ²)	37	20

EJEMPLO 4

Se prepara carbonato de calcio particulado con un tamaño de partícula de 70 milimicras siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 3 (la ulterior reacción con ácido polibutadieno dicarboxílico no se efectúa) y el carbonato de calcio así obtenido se muele en un molino de doble rodillo con caucho de estireno-butadieno, óxido de zinc, ácido esteárico, Vulcafor F, y ácido polibutadienodicarboxílico (Mn 4000) tal y como se utiliza en el ejemplo 3. La composición combinada se cura entonces a 153°C y se determinan las propiedades de la composición de caucho curada.

Con fines comparativos, se repite el anterior procedimiento combinatorio excepto que el ácido polibutadieno-dicarboxílico se sustituye por polibutadieno (Mn 4000).

5 En la Tabla 3 se ofrecen los detalles de los componentes de las composiciones de caucho en partes en peso, los tiempos de curado y las propiedades de las composiciones de caucho curadas.

TABLA 3

	<u>Ejemplo 4</u>	<u>Ejemplo Comparativo</u>
10 Caucho de estireno-butadieno (SBR 1502)	100	100
Oxido de zinc	5	5
Acido esteárico	1	1
Vulcafor F	2	2
Azufre	2,5	2,5
15 Carbonato de calcio	100	100
Acido polibutadieno dicarboxílico	6	-
Polibutadieno	-	6
Tiempo de curado (minutos)	11	8
Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	53	42
20 Alargamiento a la rotura, %	492	578
Módulo de tracción al 300% (kg/cm ²)	38	19

EJEMPLO 5

25 Se prepara carbonato de calcio particulado con un tamaño de partícula de 70 milimicras siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 3 (no se efectua la reacción ulterior con ácido polibutadieno dicarboxílico) y el carbonato de calcio así obtenido se muele en un molino de doble rodillo con caucho de estireno-butadieno, óxido de zinc, ácido esteárico

co, Vulcafor F y el aducto de polibutadieno-anhidrido maléico preparado en la forma descrita en el ejemplo 1.

5 La composición combinada se cura entonces a 153°C y se determinan las propiedades de la composición de caucho curada.

Con fines comparativos, se repite el anterior proceso excepto que se omite el aducto de polibutadieno-anhidrido maléico.

10 En la Tabla 4 se ofrecen los detalles de los componentes de las composiciones de caucho en partes en peso, los tiempos de curado y las propiedades de las composiciones curadas de caucho.

TABLA 4

	<u>Ejemplo 5</u>	<u>Ejemplo Comparativo</u>
15 Caucho de estireno-butadieno (SBR 1502)	100	100
Oxido de zinc	5	5
Acido esteárico	1	1
Vulcafor F	2	2
Azufre	2,5	2,5
20 Carbonato de calcio	100	100
Aducto de polibutadieno-anhidrido maléico	3	-
Tiempo de curado (minutos)	9	10
Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	82	57
Alargamiento a la rotura, %	606	576
25 Módulo ₂ de tracción al 300% (kg/cm ²)	36	22

EJEMPLO 6

A una solución acuosa de la sal de trietilamonio preparada por reacción de polibutadieno-anhidrido ma-

EJEMPLOS 7 a 11

Un aducto de polibutadieno-anhidrido maléico preparado siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1, se hace reaccionar con isobutanol a una temperatura de 80°C durante 1 hora y a continuación se añade una solución acuosa de hidróxido amónico al 4% en peso para producir una sal amónica de un semiéster de isobutilo del aducto de polibutadieno-anhidrido maléico (Mn del polibutadieno 3400).

En cinco experimentos separados, se obtienen muestras de carbonato de calcio revestidas con, respectivamente, 2, 3, 4, 6 y 8 % en peso de la sal amónica anterior, siguiendo el proceso descrito en el ejemplo 1, excepto que la citada sal amónica se utiliza en lugar de la sal de trietilamonio del semiéster de metilo del aducto de polibutadieno-anhidrido maléico usado en el ejemplo 1. Las muestras de carbonato de calcio revestidas se denominan respectivamente como las cargas F, G, H, I y J.

Las muestras de carbonato de calcio revestidas se combinan entonces por separado con caucho de estireno-butadieno (SBR 1502) y las composiciones combinadas se curan a una temperatura de 153°C siguiendo el proceso descrito en el ejemplo 1.

En la Tabla 6 se ofrecen los detalles de los componentes de las composiciones de caucho en partes en peso, los tiempos de curado y las propiedades de las composiciones curadas de caucho.

Con fines comparativos, se ofrecen también las propiedades de un caucho conteniendo carbonato de calcio precipitado revestido con estearato (2,7 % aproximadamente) (Carga K) (preparada siguiendo el proceso del ejemplo 1).

TABLA 6

	<u>Ejemplo</u> <u>7</u>	<u>Ejemplo</u> <u>8</u>	<u>Ejemplo</u> <u>9</u>	<u>Ejemplo</u> <u>10</u>	<u>Ejemplo</u> <u>11</u>	<u>Ejemplo</u> <u>Comparativo</u>
Caucho de estireno-butadieno (SBR 1502)	200	200	200	200	200	200
Oxido de zinc	10	10	10	10	10	10
Acido esteárico	2	2	2	2	2	2
Vulcafor F	4	4	4	4	4	4
Azufre	5	5	5	5	5	5
Carga F	200	-	-	-	-	-
Carga G	-	200	-	-	-	-
Carga H	-	-	200	-	-	-
Carga I	-	-	-	200	-	-
Carga J	-	-	-	-	200	-
Carga K	-	-	-	-	-	200
Tiempo de curado (minutos)	13	13,5	13,5	14	13	16
Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	64	66	69	77	84	46
Alargamiento a la rotura %	478	440	439	472	550	601
Módulo de tracción al 300% (kg/cm ²)	40	46	50	52	51	16
Resistencia al desgarro (ángulo) (kg F/mm)	2,9	3,0	3,5	3,5	3,6	1,7
Resiliencia %	46	46	43	38	39	37
Dureza IRHD	75	78	75	80	80	73

EJEMPLO 12

Se mezclan 80 g de hidróxido de magnesio de fino tamaño de partícula con 450 ml de agua y la mezcla se agita y calienta a 80°C. La agitación se continua, se añaden 90 ml de una solución en 750 ml de agua de 40 g de una sal de trietilamonio de un semi-éster de metilo de un aducto de polibutadieno-anhidrido maléico

(preparado como en el ejemplo 1, excepto que el polibutadieno tenía un Mn de 3.400).

La agitación se continua durante 15 minutos a 80°C, se filtra la mezcla y el filtrado se seca por calentamiento a 110-120°C durante 10 horas. El hidróxido de magnesio resultante contiene aproximadamente 5 % en peso de revestimiento.

Siguiendo el proceso del ejemplo 1, se combinan 75 partes en peso del hidróxido de magnesio revestido con 100 partes en peso de SBR 1502, una parte en peso de ácido esteárico, 5 partes en peso de óxido de zinc, 2 partes en peso de Vulcafor F, y 2,5 partes en peso de azufre y la composición combinada se cura siguiendo el proceso del ejemplo 1. Las propiedades de la composición curada se ofrecen en la Tabla 7 junto con aquellas propiedades de una composición en la cual el hidróxido de magnesio revestido fue reemplazado por hidróxido de magnesio sin revestir (con fines comparativos).

TABLA 7

	<u>Hidróxido de magnesio revestido</u>	<u>Hidróxido de magnesio (comparación)</u>
Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	95	75
Alargamiento a la rotura %	626	655
Módulo de tracción al 100% (kg/cm ²)	24	19
Módulo de tracción al 200% (kg/cm ²)	34	23
Módulo de tracción al 300% (kg/cm ²)	43	27
Resistencia al desgarro (ángulo) (KgF/mm)	3,3	2,25
Dureza B.S.	73	67

EJEMPLOS 13 a 15

Se mezclan durante 10 minutos, en un mezclador Henschel, 100 partes en peso de un carbonato de calcio natural que tiene un tamaño de partícula predominantemente inferior a 5 10 micras, con 3 partes en peso de un aducto de polibutadieno-anhidrido maléico preparado como en el ejemplo 1 (excepto que el polibutadieno tiene un Mn de 3.400) y se combinan 100 partes en peso del carbonato de calcio revestido resultante con 100 partes en peso de SBR 1.502, una parte en peso de ácido esteárico, 10 5 partes en peso de óxido de zinc, 2 partes en peso de Vulcafor F y 2,5 partes en peso de azufre. La composición combinada se cura siguiendo el procedimiento del ejemplo 1 (ejemplo 13).

Se repite el procedimiento anterior del ejemplo 15 13 excepto que el aducto de polibutadieno-anhidrido maléico se reemplaza por un semiéster de metilo del mismo aducto (ejemplo 14).

Se repite el proceso de combinación del ejemplo 13 anterior excepto que el carbonato de calcio revestido se reemplaza por 97 partes en peso del blanco de carbonato cálcico natural y 3 partes en peso del aducto de polibutadieno-anhidrido maléico usado en el ejemplo 13 (ejemplo 15). 20

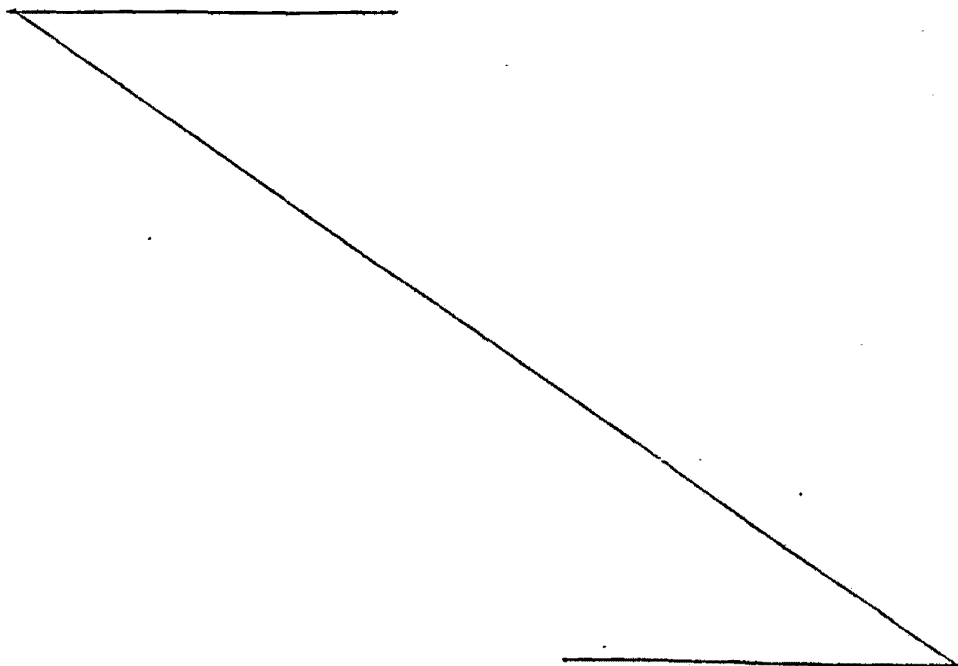
Las propiedades de las composiciones curadas se ofrecen en la Tabla 8 junto con, con fines comparativos, los resultados de una composición que contiene carbonato de calcio pero sin el aducto de polibutadieno-anhidrido maléico o semi-éster de metilo. 25

TABLA 8

	<u>Ejemplo</u> <u>13</u>	<u>Ejemplo</u> <u>14</u>	<u>Ejemplo</u> <u>15</u>	<u>Comparación</u>
5 Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	50	34	45,5	28
Alargamiento a la rotura %	343	324	369	493
Módulo de tracción al 100% (kg/cm ²)	23	20	23	14,5
10 Módulo de tracción al 200% (kg/cm ²)	37,6	28	34	16
Módulo de tracción al 300% (kg/cm ²)	46	33	41	18,5
Resistencia al desgarro (ángulo) (KgF/mm)	2,93	2,66	2,66	1,84

15

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para preparar una composición polimérica cargada, caracterizado porque comprende hacer reaccionar un polímero orgánico matriz con una carga particulada básica a cuya superficie está aglomerado un polímero orgánico que contiene al menos un grupo insaturado y que tiene un peso molecular no superior a 100.000.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende hacer reaccionar un polímero orgánico matriz, una carga particulada básica y un polímero orgánico conteniendo grupos ácido que contiene al menos un grupo insaturado y que tiene un peso molecular no superior a 100.000.

15 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se hace reaccionar de 5 a 300% de carga en cuya superficie está aglomerado un polímero orgánico, en peso con respecto al polímero orgánico matriz.

20 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se hace reaccionar de 10 a 200% de carga en cuya superficie está aglomerado el polímero orgánico.

25 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el polímero orgánico matriz es un caucho vulcanizable.

30 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el polímero orgánico matriz es un caucho vulcanizado y el polímero aglomerado a la superficie de la carga particulada se hace reaccionar con el caucho vulcanizado.

35 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 5 ó 6, caracterizado porque el caucho es caucho de estireno-butadieno o caucho natural.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la carga es un hidróxido o carbonato de un metal alcalinotérreo.

5 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la carga es hidróxido de magnesio.

10.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la carga es carbonato de calcio.

10 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la carga tiene un tamaño de partícula del orden de 40 Angstrom a 1 mm.

12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque la carga tiene un tamaño de partícula de 40 a 100 Angstrom.

15 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el grupo ácido es un grupo ácido carboxílico.

14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el grupo ácido es un grupo anhídrido.

20 15.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el grupo ácido es una sal de metal alcalino, de amonio o de trialkilamonio de un grupo ácido carboxílico.

25 16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque el grupo insaturado es un grupo etilénicamente insaturado.

17.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque el polímero orgánico que contiene grupos ácido es un polidieno.

30 18.- Procedimiento según la reivindicación 17, caract

terizado porque el polidieno es polibutadieno.

19.- Procedimiento según la reivindicación 17 ó 18, caracterizado porque el polímero orgánico que contiene grupos ácido se prepara por reacción de un polidieno con anhídrido málico.

5 20.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque el peso molecular del polímero orgánico que contiene grupos ácido es del orden de 200 a 50.000.

10 21.- Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque el peso molecular del polímero orgánico que contiene grupos ácido es de 1.000 a 5.000.

22.- Procedimiento para preparar una composición polimérica cargada, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15 Esta Memoria consta de 30 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 MAR 1979

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. M. GOMEZ ACEBO Y PUMBU
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

