

195581

P - 8586

-----  
Case Nº U. 918.



27 NOV. 1950

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E     D E     I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de UNITED STATES RUBBER COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Rockefeller Center, 1230 Sixth Avenue, Nueva York, Estados Unidos de América, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE  
ACELERADORES PARA LA VULCANIZACION DEL CAUCHO".

- 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -

Este invento se refiere a composiciones que comprenden aceleradores de la vulcanización para su incorporación a caucho.

27N



195581

Se conocen diversos aceleradores de la vulcanización del tipo denominado de "bisulfuro de carbono", con inclusión de los "tiazoles" (derivados benzotiazólicos), por ejemplo, 2-mercaptobenzotiazol, sal de cinc de 2-mercaptobenzotiazol, 3-anilinoetil-2(3)-benzotiazol-tiona, bisulfuro de dibenzotiazol; los "tiurams" (sulfuros de tiuram), por ejemplo, monosulfuro de tetrametil tiuram, bisulfuro de tetrametil tiuram, bisulfuro de tetraetil tiuram, y los "ditiocarbamatos" (sales de ácidos ditiocarbámicos), por ejemplo, ditiocarbamato de cinc dimetilo, ditiocarbamato de cinc dietilo, ditiocarbamato de cinc dibutilo, N-penta-metilenditiocarbamato de zinc, 2,4-dinitrofenil dimetil ditiocarbamato, y ditiocarbamato de selenio dietilo. Se preparan y venden aceleradores sólidos en forma de polvos finos para su incorporación a caucho en el molino de caucho convencional. A algunos polvos de aceleradores comerciales se les añade de uno a cinco por ciento en peso de un aceite de petróleo. Cuando estos polvos de acelerador finamente divididos son añadidos al caucho en el molino de caucho, tienden a pegarse al rodillo posterior (más rápido) y a aglutinarse o desprenderse, en lugar de ser fácilmente incorporados o dispersados en el caucho en el rodillo delantero (más lento); en otros términos, no se mezclan satisfactoriamente con el caucho. Estos aceleradores en polvo tienden también a caer a través de los rodillos, otra consecuencia de no "mojarse" en el caucho. Los aceleradores en polvo son arrastrados



27 NOV 1950

195581

también como polvo en el aire en las proximidades del molino, y dicho polvo es irritante para el operario. El polvo de los aceleradores de tiazol da un gusto desagradable y el polvo de los aceleradores de ditiocarbamato puede producir ligeras irritaciones cutáneas al operario. Estos inconvenientes pueden resultar agravados por cargas eléctricas estáticas que se forman frecuentemente sobre estos aceleradores finamente pulverizados.

El objeto del presente invento es el de vencer o reducir los mencionados inconvenientes, aumentar la facilidad de manejo y dosificación, y reducir el tiempo de mezcla.

De acuerdo con el presente invento, se crean aceleradores de la vulcanización del caucho en forma de granos que fluyen libremente y que comprenden un acelerador de vulcanización en polvo mezclado con desde 0,05% a 3,5% de su peso de sólidos de latex de caucho como aglutinante.

De acuerdo con el invento se producen también gránulos que fluyen libremente, que comprenden un acelerador de vulcanización, mezclando acelerador en forma de polvo con desde 0,05% a 3,5% de su peso de sólidos de latex de caucho y agua suficiente para dar una pasta húmeda de una consistencia adecuada para la expulsión a través de orificios, expulsar la pasta en forma de columnas, desmenuzar o cortar la pasta expulsada en cortos segmentos y secar los gránulos resultantes.



195581

Con preferencia, los gránulos incluyen también un agente endurecedor.

Los gránulos que fluyen libremente se hacen mezclando el acelerador en polvo con la cantidad requerida de aglutinante y agua suficiente para dar una pasta húmeda de la consistencia apropiada para su expulsión a través de una tela metálica o matriz perforada en una máquina adecuada formadora de gránulos, y expulsando la pasta en forma columnar. El material expulsado puede cortarse con un alambre o cuchillo fijado al cabezal del dispositivo expulsor para dar directamente gránulos de la longitud deseada, o la pasta puede ser expulsada de modo continuo, y el material expulsado puede dejarse que se desmenuce naturalmente por su propio peso en longitud equivalente a una pluralidad de gránulos. Estos trozos pueden desmenuzarse en cortos segmentos dejándolos caer sobre un tamiz sacudidor provisto de salientes o sobre un tamiz giratorio o volteándolos en un tambor volteador. Una ventaja de dicha acción volteadora o sacudidora es que redondea los extremos de los segmentos individuales. Las longitudes de los segmentos serán mayores que su mayor dimensión de sección transversal. Los gránulos se secan luego y se envasan.

Los gránulos del presente invento pueden ser incorporados en caucho con tanta mayor rapidez que el tiempo de mezcla para la adición del acelerador puede ser reducido en tanto como de un quinto a un medio, pero la cantidad de sólidos de latex de caucho requerida para



1950

195581

aglutinar las partículas de polvo acelerador en los gránulos es crítica si los inconvenientes debidos a la formación de polvo han de vencerse sin introducir nuevas dificultades. Todas las partes y porcentajes a que se hace

5 referencia en esta Memoria son en peso. Cinco centésimas de una parte de sólidos secos de latex de caucho por 100 partes de acelerador es la cantidad mínima de sólidos de caucho; con menos de esta cantidad hay insuficiente aglutinante de caucho para impedir que los gránulos se pulvericen en

10 el molino antes de ser incorporados en la masa de caucho en el rodillo delantero, dando así origen a los inconvenientes inherentes al uso anterior de aceleradores en polvo. Con menos de 0,05 partes de sólidos de latex por 100 partes de acelerador, no se obtienen las ventajas del presente invento incluso en presencia de 5 por ciento o más

15 de un agente endurecedor, por ejemplo, cola, arcilla, goma vegetal o gel de sílice. Más de 3,5 partes de sólidos de latex por 100 partes de acelerador dan gránulos que tienen un tacto como el del caucho, incluso con 5% o más

20 de agente endurecedor. Tales gránulos parecidos al caucho, aun cuando reducen la formación de polvo y los inconvenientes inherentes a ella, se aglomeran o empastan entre sí durante el transporte, y no fluyen libremente. No es factible hacerlos libremente fluyentes y eliminar la tendencia a aglomerarse o a formar terrones en gránulos que

25 tienen más de 3,5 partes de sólidos de latex por 100 partes de acelerador recubriendo los gránulos, o volteándos-

27



195581

los, con acelerador en polvo, ya que el polvo de acelerador del recubrimiento formaría polvo y tendría los inconvenientes de los aceleradores en polvo. La cantidad preferida de sólidos de latex en los gránulos libremente fluyentes es de 0,05 a 3 partes en peso por 100 partes en peso del acelerador en polvo.

Ha resultado especialmente ventajoso aumentar la dureza de los gránulos para eliminar cualquier tendencia de los mismos a aplastarse en el manejo y transporte, lo cual causa el apelmazamiento en los recipientes. Por ejemplo, cuando los ingredientes de mezcla se pesan sobre un piso y se alimentan por gravedad en vertederos a las masticadoras de caucho de un piso inferior, los ingredientes de la mezcla deben fluir libremente. La inclusión en los gránulos de 0,1 a 5 partes de agente endurecedor por 100 partes de acelerador, además del aglutinante de latex de caucho, elimina cualquier tendencia de los gránulos a aplastarse en el transporte y almacenaje y reducir así sus propiedades de fluir libremente. Tal agente endurecedor puede ser una proteína, por ejemplo, cola, gelatina o caseína; una goma vegetal, por ejemplo, goma tragacanto, goma de algarroba, goma arábiga o goma karaya; un almidón; dextrosa; gel de sílice o un jabón de resina. Un agente endurecedor preferido es una carboxi alcohol celulosa tal como la carboxi metil o etil celulosa. El agente endurecedor puede añadirse por separado al acelerador o puede mezclarse primero con el latex y la mezcla añadirse al ace-



195581

lerador en polvo.

Los procedimientos químicos para fabricar aceleradores sólidos implican una precipitación final en húmedo del acelerador, seguida por filtración, secado y molienda, si es necesario. La práctica común en la precipitación de algunos aceleradores es la de precipitar al mismo tiempo 1% a 5% de aceite de petróleo con el acelerador para dar un polvo algo menos polvoriento. Tales aceleradores en polvo con aceite, sin embargo, no eliminan por completo la formación de polvo, y en el uso comercial han demostrado que conservan la mayor parte de los inconvenientes que acompañan al uso de polvos de acelerador sin aceite. Como quiera que los gránulos del presente invento están exentos de polvo, no es necesario incluir aceite de petróleo con el acelerador, aunque pueden incluirse 1 a 5 partes (2 a 3 partes se prefieren) en peso del aceite por 100 partes en peso del polvo de acelerador en los gránulos libremente fluyentes del presente invento si se desea el aceite para fines de preparación.

Al formar los gránulos del presente invento, el latex, y el agente endurecedor si se usa, puede añadirse al polvo acelerador húmedo o molido seco, o a la torta húmeda, del filtro prensa, del acelerador precipitado si se prepara por precipitación desde un medio acuoso y es de finura satisfactoria, y cualquier agua precisa para dar la requerida consistencia de la pasta para la expulsión. La cantidad de agua para dar una pas-

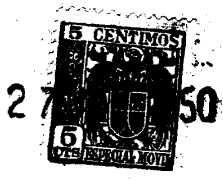
27 NOV 1950



195581

ta, susceptible de ser expulsada, del polvo de acelerador y latex variará con el tamaño de las partículas y las propiedades físicas del acelerador que ha de recibir la forma de gránulos y, generalmente, será de 15 a 100 partes de  
5 agua por 100 partes de acelerador. Por ejemplo, con monosulfuro de tetrametil tiuram que es precipitado en forma de un polvo fino y que, cuando está seco, pase a través de un tamiz de 275 mallas, hasta 60 partes de agua (incluyendo el agua del latex) por 100 partes de acelerador darán una  
10 pasta expulsable. Con bisulfuro de tetrametil tiuram que, cuando está seco, pase a través de un tamiz de 275 mallas, 30 o 40 partes de agua por 100 partes de acelerador darán una pasta expulsable. Con bisulfuro de dibenzotiacil que, cuando está seco, pase por un tamiz de 275 mallas, 70 a  
15 80 partes de agua darán por 100 partes de acelerador una pasta expulsable.

El latex, con preferencia, es un latex de caucho natural, por ejemplo, latex normal o un latex concentrado (cremoso o centrifugado) de 55 a 70% de contenido  
20 de sólidos; éste ha resultado ser el preferible con respecto a su facilidad de mezcla con el caucho a preparar. De hecho, los gránulos de acelerador hechos con latex de caucho natural se mezclan con un caucho GR-S (un copolímero sintético de butadieno y estireno) incluso mejor que los  
25 gránulos de acelerador hechos con aglutinante de latex de caucho GR-S. Sin embargo, el uso de latex de caucho natural o de latex de caucho sintético, por ejemplo, latex de co-



195581

polímero de butadieno y estirolo (GR-S), o latex copolí-  
mero de butadieno y acrilonitrilo (GR-A), o latex de po-  
licloropreno (neopreno), u otro latex polímero del tipo  
del butadieno, o mezclas de los mismos, como aglutinantes,  
5 está dentro del alcance del invento. En general, tales  
latex de caucho sintéticos pueden hacerse por polimeriza-  
ción en emulsión de uno o más butadienos-1,3, por ejemplo,  
butadieno-1,3 2-metil-butadieno-1,3 (isopreno), 2-cloro-  
butadieno-1,3 (cloropreno), 2,3-dimetil-butadieno-1,3  
10 piperileno, o una mezcla de uno o más de tales butadie-  
nos-1,3 con uno o más de otros compuestos polimerizables  
que sean capaces de formar copolímeros del tipo del cau-  
cho con butadienos-1,3, por ejemplo, hasta 70% en peso de  
tal mezcla de uno o más compuestos que contienen un gru-  
15 po  $\text{CH}_2=\text{C} <$  donde al menos una de las valencias no conec-  
tadas está unida a un grupo electro-negativo, es decir,  
un grupo que aumenta esencialmente la disimetría eléctri-  
ca o carácter polar de la molécula. Ejemplos de compues-  
tos que contienen un grupo  $\text{CH}_2=\text{C} <$  y que son copolimeri-  
20 zables con hidrocarburos de butadieno-1,3 son las olefi-  
nas arílicas, tales como el estirolo y la vinil naftalina;  
los ácidos alfa metilencarboxílicos y sus ésteres, nitrilo-  
s y amidas, tales como ácido acrílico, acrilato de me-  
tilo, metacrilato de metilo, acrilonitrilo, metacrililo-  
25 nitrilo, metacrilamida; éster metil vinílico; metil vinil  
cetona; cloruro de vinilideno. El vocablo "latex" o  
"latex de caucho", según se usa en esta Memoria, inclu-



195581

ye dichos latex de caucho natural y sintético, y mezclas de los mismos.

Los gránulos del presente invento son homogéneos y esencialmente uniformes en tamaño. La forma y dimensiones de la sección transversal serán determinadas por la forma y dimensiones de los agujeros del cabezal del expulsor. Se prefiere que el diámetro medio de la sección transversal de los gránulos cilíndricos sea desde 1,27 a 3,80 mm. y la longitud media desde 3 a 6,3 mm. Los gránulos, alternativamente, pueden tener secciones transversales elíptica, triangular, cuadrada, rectangular u otra de varios lados, siendo de 1,27 a 3,80 mm. la dimensión máxima, en promedio de la sección transversal de los gránulos, y de 3 a 6,3 mm. la longitud media.

Los siguientes ejemplos ilustran el invento.

EJEMPLO 1.

En un mezclador de 135 litros con una capacidad de trabajo de 90 litros se dispusieron 23 Kgs. de monosulfuro de tetrametil tiuram precipitado seco (peso en seco) que pasaba a través de un tamiz de 275 mallas sin moler, 3 Kgs. de agua, 0.48 Kgs. de latex de caucho natural de 65% de contenido de sólidos, y 0.48 Kgs. de una solución acuosa al 65% de resinato sódico. La tanda se mezcló a fondo, se transfirió a una máquina expulsora, se expulsó bajo presión directa de la hélice a través de una placa que tenía de 100 a 200 orificios circulares con un

27 MAR 1950



195581

diámetro de 2,5 mm. El material expulsado se desmenuzó en  
cordones o trozos cortos a modo de fideos que se dejaron  
caer sobre un tamiz sacudidor provisto de salientes que des-  
menuzó los trozos en segmentos o píldoras de una longitud  
5 media aproximada de 4,76 mm.  $\pm$  1.6 mm. El producto se secó  
en una estufa de aire caliente, y las píldoras se empaque-  
taron para su transporte.

Las píldoras así formadas pudieron añadirse  
a caucho en un molino de rodillos en proporción mucho más  
10 rápida que el mismo acelerador en forma de polvo y sin for-  
mación de polvo o apelmazamiento apreciable en el rodillo  
posterior o caída dentro de la cubeta mezcladora situada  
debajo.

EJEMPLO 2.

15 2270 partes en peso de monosulfuro de tetra-  
metil tiuram seco, en polvo, 136 partes en peso de un latex  
de caucho sintético GR-S de 40% de sólidos (75% de butadi-  
no y 25% de estírol) y 1226 partes en peso de agua se mez-  
claron en un mezclador interno del tipo de Werner y Pfei-  
20 derer durante 10 minutos. La mezcla se llevó a una máqui-  
na expulsora y se trató análogamente que en el ejemplo 1.  
Las píldoras se secaron en una estufa de aire a 60°C du-  
rante 10 horas. Se obtuvieron gránulos satisfactorios.  
Sin embargo, no se mezclaron con caucho natural o caucho  
25 GR-S con tanta facilidad como lo hicieron las píldoras  
del ejemplo 1 cuando se usaron latex natural y también un  
agente endurecedor en el aglutinante.



195581

EJEMPLO 3.

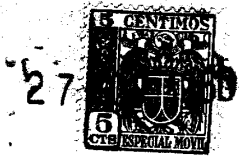
Se obtuvieron también gránulos satisfactorios de acuerdo con el procedimiento de los ejemplos 1 y 2 usando polvo de monosulfuro de tetrametil tiuram precipitado  
5 con 2-3 partes en peso de un aceite ligero de petróleo  
(aceite Nº 8) por 100 partes en peso del acelerador y seco.

EJEMPLO 4.

Se hicieron gránulos satisfactorios según los procedimientos de los ejemplos 1 y 2 con otros polvos  
10 aceleradores comerciales, a saber, bisulfuro de tetrametil tiuram, bisulfuro de tetraetil tiuram, ditiocarbamato de cinc dimetilo, ditiocarbamato de cinc dibutilo, ditiocarbamato de selenio (tetraivalente) dimetilo, 2-mercaptobenzotiazol, 3-anilinoetil-2(3)-benzotiazolona, y bisulfuro  
15 de dibenzotiacil.

EJEMPLO 5.

Se hicieron tandas de píldoras satisfactorias siguiendo los procedimientos de los ejemplos 1 y 2 a partir de monosulfuro de tetrametil tiuram y los aceleradores es-  
20 pecificados en el Ejemplo 4 usando 0,5 a 2 partes en peso de sólidos de varios látex, a saber, latex de caucho natural y latex de cauchos sintéticos GR-S, GR-A y neopreno, por 100 partes en peso de acelerador, como único aglutinante, y también con 0,5 a 2 partes en peso de sólidos de latex  
25 de caucho por 100 partes en peso de acelerador como uno de los ingredientes del aglutinante y, adicionalmente, en diferentes tandas, uno de los siguientes: 0,2 - 1 partes en



195581

5 peso de carboxialcohol celulosa (carboximetil celulosa),  
2-5 partes en peso de gel de sílice, 1-3 partes en peso de  
proteína (cola, gelatina, caseína), 1-3 partes en peso de  
goma vegetal (goma karaya), y 1-3 partes en peso de jabón  
de resina, por 100 partes en peso de acelerador, como agen-  
te endurecedor, para el otro ingrediente del aglutinante.

10 Esta solicitud, que corresponde a la pre-  
sentada en los Estados Unidos de América el 6 de enero de  
1950, bajo el nº 137.261, se acoge a los beneficios del ar-  
tículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- O - N O T A - O -

Los puntos de invención propia y nueva que  
se presentan para que sean objeto de esta Patente de Inven-  
ción en España, por VEINTE años, son los siguientes:

- 15 1º. - Mejoras introducidas en la preparación  
de aceleradores para la vulcanización del caucho en forma  
de gránulos que fluyen libremente, caracterizadas porque  
los mismos comprenden un acelerador en polvo mezclado con  
desde 0,05% a 3,5% de su peso de sólidos de latex de caucho  
20 como aglutinante.



1955 81

5 2º. - Mejoras según se reivindicán en el punto 1, según las cuales el aglutinante contiene también un agente endurecedor para aumentar la dureza de los gránulos, en cantidad desde 0.1 a 5 partes en peso por 100 partes en peso de dicho acelerador.

3º. - Mejoras según se reivindicán en el punto 1, según las cuales el aglutinante contiene también carboxialcohol celulosa en cantidad de 0,2 a 1 parte en peso por 100 partes en peso de dicho acelerador.

10 4º. - Mejoras según se reivindicán en el punto 3, según las cuales la carboxialcohol celulosa es carboximetil celulosa o carboxietil celulosa.

15 5º. - Mejoras según se reivindicán en cualquiera de los puntos 1 a 4, según las cuales los gránulos contienen también de 1 a 5 partes en peso de un aceite de petróleo por 100 partes en peso de acelerador.

20 6º. - Mejoras según se reivindicán en cualquiera de los puntos 1 a 5, según las cuales los sólidos citados son sólidos secos de látex de caucho natural.

25 7º. - Mejoras según se reivindicán en cualquiera de los puntos 1 a 6, según las cuales los gránulos tienen la forma de segmentos columnarios de longitudes mayores que su dimensión máxima de sección transversal, siendo de 3,15 a 6,3 mm. la longitud media de los gránulos y siendo las dimensiones máximas de sección transversal de los gránulos de 1.27 a 3.82 mm.

8º. - Mejoras introducidas en la prepara-

27 NOV 1950



195581

5 ción de gránulos libremente fluyentes que comprenden un acelerador de la vulcanización, caracterizadas porque se mezcla acelerador en forma de polvo con desde 0,05% a 3,5% de su peso de sólidos de látex de caucho y agua suficiente para dar una pasta húmeda de consistencia adecuada para la expulsión a través de un orificio, expulsar la pasta en forma columnaria, desmenuzar o cortar la pasta expulsada en segmentos cortos adecuados y secar los gránulos resultantes.

10 9º. - Mejoras según se reivindican en el punto 8, según las cuales el aglutinante contiene también un agente endurecedor para aumentar la dureza de los gránulos, en cantidad desde 0,1 a 5 partes en peso por 100 partes en peso de dicho acelerador.

15 10º. - Mejoras introducidas en la preparación de gránulos libremente fluyentes, en esencia como se ha descrito con referencia a cualquiera de los ejemplos 1 a 5.

20 11º. - Mejoras introducidas en la preparación de aceleradores para la vulcanización del caucho.

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

Esta Memoria consta de quince hojas escritas por una sola cara.

27 NOV 1950

Madrid,

P. A.

Alberto de Euzkadi