



PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: Le A 13 962-Sp.

406336

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de granulados finos
de productos químicos del caucho.

=====

Solicitante BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente
en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana:

=====

Int. Cl. B01J, C08C

La presente invención se refiere a granulados
finos, secados, de productos químicos del caucho, que
muestran una gran estabilidad de transporte junto con
una fácil miscibilidad, así como a un procedimiento
5. para la obtención de estos granulados.



En la vulcanización del caucho se adicionan como es sabido, además de materiales de relleno, tales como, por ejemplo, hollín o gel de sílice, una serie de otros aditivos que influyen en el proceso de la propia vulcanización o bien las propiedades del producto vulcanizado.

5.

Entre estos productos se encuentran, por ejemplo, los aceleradores o retardadores de la vulcanización, los estabilizadores o los agentes protectores contra el envejecimiento o los agentes de mastización y regeneración. Estos productos se

10.

emplean en los preparados en cantidades relativamente pequeñas, generalmente entre un 0,1 y 2,0 % en peso, referido a la cantidad de caucho, y hacen que el vulcanizado terminado tenga, más adelante, las propiedades deseadas. Si se tiene en

15.

consideración que, además de una receta a mantener exactamente, es asimismo necesaria una mezcla lo más homogénea posible de todos los componentes, entonces se desprende la consecuencia de que asimismo tiene un papel muy importante la forma en que los productos son agregados a las mezclas de caucho. En

20.

evidente que una forma lo más finamente pulverulenta de los aditivos acorta los tiempos de mezcla y, por lo tanto, exigen aparatos mezcladores más pequeños y menor energía. Así se exige de los productos químicos del caucho que no se fundan

25.

durante el proceso de mezcla, unas granulometrías en promedio de 5 a 10 μ , debiéndose limitar las granulometrías de más de 60 μ aproximadamente a menos de un 0,5 % en peso. La consecuencia es que estos productos, al ser manipulados, forman mucho polvo y debido a su forma no fluida sean totalmente inadecuados para los aparatos de dosificación automáticos. El propio polvo, ya que se trata por lo general de compuestos que

30.

contienen azufre y nitrógeno con carácter de amina o mercapta-

406336



- 3 -

no, son higiénicamente desagradables y representan una fuerte molestia para el personal.

5. Por esta razón ya se han intentado ensayos para emplear los productos químicos del caucho en forma granulada. Para obtener sin embargo en las máquinas de granulación de tambor modernas, granulados estables, se han de agregar por lo general aglutinantes si los gránulos relativamente grandes han de soportar un transporte sin que se descompongan. Sin embargo, si son tan duros que no se descompongan durante el transporte, 10. antes de su incorporación en la mezcla, se presentan sin embargo dificultades en la incorporación, tales como, por ejemplo, formación de vetados o reventados de los gránulos en los mezcladores de cilindros.

15. Estas dificultades han conducido a que los granulados, también debido a su fabricación mas costosa, no hayan aportado ninguna ventaja esencial en los procesos de vulcanización. Se intenta, por esta razón, mitigar la molesta formación de polvo mezclando el polvo con una capa de aceite de parafina haciéndole de esta manera pegajoso. Los productos hechos no 20. pulverulentos de esta manera ya no son prácticamente fluidos, lo que naturalmente excluye su empleo en las instalaciones dosificadoras automáticas que solo pueden trabajar con materiales de buena fluidez. Hay que añadir, además, que los aceleradores o retardadores de la vulcanización, que actúan en el 25. sentido de catalizadores o estabilizadores, o bien los anti-oxidantes, debido a los nuevos conocimientos científicos, cada vez se han de emplear en forma más pura, lo que finalmente hace prohibitivo la fabricación de granulados con adición de aglutinantes.

30. El cometido de la presente invención era la obtención



de granulados finos, secos, de productos químicos del caucho a partir de suspensiones, especialmente de suspensiones acuosas, que fueran estables al transporte y, bajo las condiciones de transporte, resistentes a la abrasión, prácticamente libres de polvo, de buena fluidez y dosificación y que fueran fáciles de mezclar con las masas del caucho.

5.

El cometido se solucionó porque, partiendo de suspensiones, preferentemente suspensiones acuosas, de los productos químicos del caucho, siendo el tamaño de partícula (granulometría) en promedio inferior a 60μ , mediante la combinación de condiciones especiales se obtiene una aglomeración de las partículas originales, esencialmente presentes en una forma no esférica, a partículas con un diámetro de partícula medio superior a 60μ . Se obtienen aquí aglomerados con una forma prácticamente esférica que, bajo las condiciones de transporte, muestran una superficie resistente a la abrasión y lisa. Además, los aglomerados poseen la estructura fina de las partículas originales. Solo al ser incorporadas en las masas de caucho se descomponen los aglomerados en las partículas de la estructura fina original.

10.

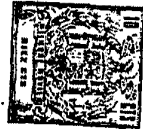
15.

20.

Las partículas (aglomerados) de la presente invención, denominados a continuación también como gránulos finos o microgranulados, tiene la miscibilidad fácil exigida, así como también una buena estabilidad de transporte. Tienen una fluidez extraordinariamente ligera, sin presentar el fenómeno de formación de puentes y, por lo tanto, son adecuados para su empleo en dosificadores-mezcladores automáticos.

25.

El objeto de la invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de granulados finos, de forma esférica, resistentes a la abrasión, superficialmente lisos, de



- tamaño de partícula definido, mediante aglomeración, caracterizado porque suspensiones libres de aglutinante y con un contenido en materia sólida de aproximadamente un 5 a un 60 % en peso y que muestran viscosidades de 0,5 a 100 cP a 20°C de
5. productos químicos del caucho con un grado de pureza superior a un 95 % y con una granulometría en promedio inferior a 60 μ , se pulverizan a través de una tobera para un solo material o para varios materiales, o bien a través de un pulverizador de plato, en una corriente de gas caliente que tiene una temperatura de entrada de unos 150 a unos 350°C y una temperatura de salida inferior a 120°C, se aíslan las partículas aglomeradas y que muestran un grado de humedad inferior a un 1 % en peso con una granulometría media superior a unos 60 μ y las partículas de la granulometría media inferior a unos 60 μ
10. se retornan de nuevo al proceso de aglomeración.
- 15.

Objeto de la invención son también los granulados finos (aglomerados) que tienen un diámetro medio de partícula superior a 60 μ .

- El procedimiento de la invención se realiza preferentemente en suspensión acuosa.
- 20.

- Por productos químicos del caucho se entienden, por ejemplo, los aceleradores de la vulcanización, los retardadores de la vulcanización, los agentes protectores contra el envejecimiento, los agentes protectores contra el ozono, los
25. agentes de matización y los agentes de regeneración.

- Los productos químicos del caucho, a emplear según el procedimiento de la invención, deberán ser de gran pureza (grado de pureza superior a un 95 %) para que durante el proceso de aglomeración no se presenten aglutinamientos o bien sedimentaciones entre los distintos gránulos o bien las partes de los
- 30.



aparatos. Preferentemente ascenderá el grado de pureza a más de un 98 %.

Las suspensiones pueden mostrar contenidos en materia sólida de un 5 - 60 % en peso, preferentemente un 25 a un 45% en peso.

5.

Para ajustar la viscosidad de las suspensiones durante la pulverización, así como también para evitar en los distintos productos una posible carga eléctrica debido a su contenido en azufre, se pueden agregar agentes tensioactivos, que, sin embargo, no deben tener ningún efecto aglutinante. Las cantidades de estas sustancias tensioactivas pueden ascender de un 0,1 a un 4 % en peso, preferentemente de un 0,3 a un 1% en peso, referido al contenido en materia sólida. Las viscosidades de las suspensiones deberán ascender de 0,5 a 100 cP, medido a 20°C, preferentemente de 1 a 40 cP.

10.

15.

El proceso de aglomeración se puede efectuar pulverizando las suspensiones de los productos químicos del caucho en un secador pulverizador a través de una tobera para un solo material, bajo presión (5 - 80 atm.), o una tobera para varios materiales, o bien a través de un pulverizador de plato en una corriente de gas caliente, por ejemplo, de aire o de nitrógeno. Las temperaturas de entrada de la corriente del gas caliente se encuentran entre 150 y 350°C, las temperaturas de salida serán inferiores a 120°C.

20.

25.

El producto seco con una humedad residual inferior a un 1 % en peso, preferentemente de un 0,1 a un 0,5 % en peso, se obtiene en dos corrientes parciales de las cuales una puede ascender hasta un 95 % y está compuesta esencialmente de partículas libres de polvo, lisas, esféricas, con un diámetro medio de 60 a 500 μ , preferentemente 100 a 300 μ . La segunda co-

30.



rriente parcial (hasta aproximadamente un 40 % en peso) se compone de partículas con una granulometría media inferior a 60 μ y se recicla al proceso de aglomeración en forma de una suspensión.

5. Los aglomerados obtenidos según la presente invención se pueden componer de un material unitario, pero también se pueden componer de mezclas de varios productos químicos del caucho. La mezcla se puede efectuar aquí bien antes de la aglomeración o también después de efectuada la aglomeración.
10. La figura 1 representa las partículas primarias sin aglomerar de los productos químicos del caucho con un tamaño de partícula inferior a 60 μ . En la figura 2 se representa una sección a través de un gránulo de aglomerado, esencialmente esférico, de los productos químicos del caucho con un tamaño de gránulo en promedio de unos 300 μ y que posee la estructura fina de la partícula primaria.
15. Como materiales para una aglomeración a partir de suspensión acuosa sean mencionados como ejemplo: 2-mercaptobenzotiazol y 2-mercaptobenzimidazol así como sus sales de cinc, disulfuro dibenzotiazílico, las sulfenamidas formadas de 2-mercaptobenzotiazol y aminas, tales como, por ejemplo, las terc.-butil-ciclohexil-, dicitclohexil-, morfolil-sulfenamidas, así como las mezclas de las mismas o las diarilguanidinas o los derivados del ácido ditiocarbámico, tales como por ejemplo, las sales de cinc del ácido dimetil-, dietil-, etilfenil-, piperidil-ditiocarbámico o los tiuramos, tales como, por ejemplo, el disulfuro tetrametiltiurámico, el monosulfuro tetrametiltiurámico, el disulfuro dimetildifeniltiurámico, el disulfuro tetraetiltiurámico o los derivados de la tiourea, tales como, por ejemplo, la diariltiourea o etilentiourea (2-mercaptoimida
- 20.
- 25.
- 30.

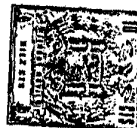


zolidina), o la sal de cinc del pentaclorotiofenol, anhídrido del ácido o-ftálico, ácido benzoico.

Esta enumeración se puede prolongar arbitrariamente y no representa en forma alguna una limitación del procedimiento de la presente invención. Los ejemplos a continuación muestran algunas posibilidades de ejecución, lo que, sin embargo, no representa en forma alguna una limitación del procedimiento.

Ejemplo 1

10. En un secador pulverizador cilíndrico de 1,90 m de diámetro y 5 m de altura se pulverizó en forma continua una suspensión acuosa de un 2-mercaptobenzotiazol (pureza 98,2 % con un contenido en materia sólida de un 25 % en peso, una viscosidad de 3,8 cP a 20°C y una granulometría de un 99,5 % de partículas inferiores a 60 μ bajo una presión de 15 atm., a través de una tobera para un solo material con 0,8 mm de diámetro del taladro, en una corriente de aire caliente de 175°C de temperatura de entrada. La temperatura de salida de la corriente de aire ascendió a 91°C.
15. El producto seco se obtuvo en dos corrientes parciales independientes de las cuales una de las corrientes ascendió aproximadamente a un 60 % en peso y se componía de partículas libres de polvo, lisas, esféricas, con un tamaño medio de partícula de 60 a 180 μ . La otra corriente parcial, un 40 % en peso aproximadamente, se componía de un polvo que era inferior a 60 μ y que después de transformar en una suspensión acuosa se recicló al proceso de aglomeración. La humedad residual del material seco se encontraba por debajo de un 0,5 % en peso.
20. El ensayo de miscibilidad efectuado con el material de
- 25.
- 30.



la 1ª corriente parcial en una mezcla de caucho blando de Defo 1000 dió una incorporación impecable y libre de vetas.

Ejemplo 2

5. En el mismo secador pulverizador según el ejemplo 1 se pulverizó, en forma continua, una suspensión acuosa de cincobis-2-mercaptobenzotiazol con un grado de pureza de un 99 %, con un contenido en materia sólida de aproximadamente un 23,8 % en peso y una granulometría de un 99,5 % de partículas inferiores a 60 μ , que mediante una adición de un 3 % en peso, referido al contenido en materia sólida, de un sulfonato de celulosa, se ajustó a una viscosidad de unos 3,2 cP a 20°C, bajo una presión de 16 atmósferas, a través de una tobera para un solo material de 0,8 mm de diámetro de taladro, en una corriente de gas caliente de unos 275°C de temperatura de entrada. La temperatura de salida ascendió a 101°C.

15. El producto secado se obtuvo en dos corrientes parciales de las cuales una de las corrientes parciales ascendió a un 65 % en peso y se componía de partículas libres de polvo, lisas, esféricas, con una granulometría de 60 a 350 μ y la otra corriente a un 35 % en peso y se componía de un polvo que era inferior a 60 μ . La humedad residual del producto seco se encontraba por debajo de un 0,5 % en peso.

20. Un ensayo de miscibilidad efectuado con el material de la primera corriente parcial en una mezcla de caucho blando de Defo 1000 dió una incorporación impecable y libre de vetas.

Ejemplo 3

25. En el secador pulverizador según el ejemplo 1 se pulverizó, en forma continua, una suspensión acuosa de disulfuro dibenzotiazílico con un contenido en materia sólida de un 35 % y una granulometría de un 99,5 % de partículas inferiores a

30.



60 μ bajo una presión de 25 atmósferas a través de una tobera para un solo material de 0,7 mm de taladro en una corriente de aire caliente de 275°C de temperatura de entrada. La temperatura de salida de la corriente de salida ascendió a 110°C.

5. El producto secado se obtuvo en corrientes parciales independientes de las cuales una de las corrientes parciales ascendía a un 72 % en peso y se componía de partículas libres de polvo, lisas, esféricas, con una granulometría de 60 a 240 μ , la otra corriente parcial ascendió a un 28 % en peso y se componía de un polvo con una granulometría inferior a 60 μ .
10. La humedad residual del producto secado fué inferior a un 0,5% en peso.

- Un ensayo de miscibilidad efectuado con el material de la 1ª corriente parcial en una mezcla de caucho de Defo 1000 dió una incorporación impecable y libre de vetas.
- 15.

Ejemplo 4

- En un secador pulverizador según el ejemplo 1 se pulverizó, en forma continua una suspensión acuosa de 2-mercaptobenzimidazol con un contenido en materia sólida de un 28. % y una granulometría de un 99,5 % de las partículas inferiores a 30 μ bajo una presión de 25 atmósferas, a través de una tobera para un solo material de 0,1 mm de taladro, en una corriente de aire caliente de 325°C de temperatura de entrada. La temperatura de salida de la corriente de aire ascendió a 120°C.
- 20.

25. El producto secado se obtuvo en dos corrientes parciales independientes de las cuales una corriente parcial ascendía a un 68 % en peso y se componía de partículas libres de polvo, lisas, esféricas con una granulometría de 60 a 240 μ , la otra corriente parcial ascendía a un 32 % en peso y se componía de un polvo inferior a 60 μ . La humedad residual del
- 30.



producto secado era inferior a un 0,5 % en peso.

Un ensayo de miscibilidad efectuado con el material de la 1ª corriente parcial en una mezcla de caucho de Defo 1000 dió una incorporación impecable y libre de vetas.

5. Ejemplo 5

10. En el secador pulverizador según el ejemplo 1 se pulverizó, en forma continua una suspensión acuosa de sulfenamida benzotiazilciclohexílica con un contenido en materia sólida de un 40 % y una granulometría de un 99,5 % de partículas inferiores a 60 μ bajo una presión de 15 atmósferas a través de una tobera para un solo material de 0,8 mm de orificio en una corriente de aire caliente de 2000°C de temperatura de entrada. La temperatura de salida de la corriente de aire fué de 70°C.

15. El producto secado se obtuvo en dos corrientes parciales independientes de las cuales una de las corrientes ascendió a un 70 % y se componía de partículas libres de polvo, lisas, jibosas, con una granulometría de 60-240 μ , la otra corriente parcial ascendió a un 30 % y se componía de polvo con una granulometría inferior a 60 μ . La humedad residual del producto secado fué inferior a un 0,5 % en peso.

20. Un ensayo de miscibilidad efectuado con el material de la 1ª corriente parcial en una mezcla de caucho de Defo 1000 dió una incorporación impecable y libre de vetas.

25. - N O T A -

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



- corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 4 de septiembre de 1972, bajo el número P 21 44 378.7, acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE GRANULADOS FINOS DE PRODUCTOS QUIMICOS DEL CAUCHO; caracterizándose por lo siguiente:
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 1ª.- Procedimiento para la obtención de granulados finos de productos químicos del caucho, de forma esférica, resistentes a la abrasión, superficialmente lisos, de tamaño de partícula definido, mediante aglomeración, caracterizado porque se pulverizan suspensiones libres de aglutinante y con un contenido en materia sólida de aproximadamente un 5 a un 60 % en peso y que muestran viscosidades de 0,5 a 100 cP a 20°C, con un grado de pureza superior a un 95 % y con una granulometría media inferior a 60 μ , a través de una tobera para un solo material, o para varios materiales, o bien a través de un pulverizador de plato, en una corriente de gas caliente que tiene una temperatura de entrada de unos 150 a 350°C y una temperatura de salida inferior a 120°C; se aíslan las partículas aglomeradas y que muestran un grado de humedad inferior a un 1 % en peso con una granulometría media superior a unas 60 μ y las partículas de la granulometría media inferior a unas 60 μ se reciclan de nuevo al proceso de aglomeración.
- 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los productos químicos del caucho son aceleradores de la vulcanización, retardadores de la vulcanización, agentes protectores contra el envejecimiento, agentes protec
- Rg*

406336

- 13 -



tores contra el ozono, agentes de mastización y agentes de re-
generación.

5. 3ª.- Procedimiento para la obtención de granulados fi-
nos de productos químicos del caucho, tal y como queda sustan-
cialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los
adjuntos dibujos.

Esta Memoria consta de 13 hojas, escritas a máquina por
una sola cara.

24 OCT. 1972

Madrid

10.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MODER

p. p. Elmadou L. Gasta Feroñides

Rg

406336



FIG. 1

ESCALA
1/1000

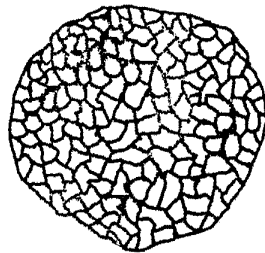


FIG. 2

24 OCT. 1972

Madrid

J. GOMEZ ACEBO Y MOJER
P. P. Elmadari L. Garcia Fernández

A handwritten signature in dark ink, appearing to read "Gomez Acebo" or similar, written over the typed name.