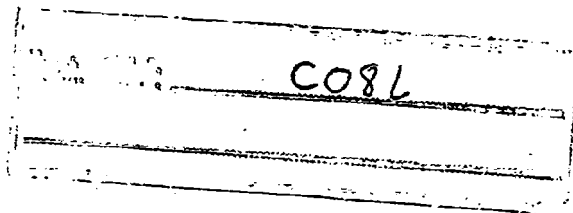


440.251



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

Por "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE MEZCLAS BASICAS DE CAUCHO PULVURULENTAS, NO PEGAJOSAS, CAPACES DE CAER A MODO DE LLUVIA, QUE CONTIENEN SUSTANCIAS DE RELLENO Y, SI ES EL CASO, ACEITES PLASTIFICANTES", a favor de la firma alemana CHEMISCHE WERKE HULS AKTIENGESELLSCHAFT, domiciliada en - 4370 MARL (Alemania Federal)--. KREIS Recklinghausen.

MEMORIA DESCRIPTIVA

El objeto de la presente invención se refiere a procedimiento de fabricación de mezclas básicas de caucho pulvurulentas, no pegajosas, capaces de caer a modo de lluvia, que contienen sustancias de relleno y, si es el caso, aceites plastificantes.

5.

Hasta ahora las mezclas de caucho se han fabricado de forma discontinua en la industria de gomas, La razón principal es la forma de constitución de la materia prima caucho, que se obtiene en forma de fardos. La trituración de los fardos, la mezcla con sustancias de relleno, plastifican-

10.

- tes de aceites minerales y productos auxiliares de vulcanización se realiza en rodillos o en mezcladoras interiores. El funcionamiento de estos equipos requiere gran energía. - Durante la circulación del material altamente viscoso, éste se transforma rápidamente en calor. Para evitar el empeoramiento de la calidad a causa de modificaciones moleculares o una vulcanización prematura, se prepara la mezcla en varias fases de procedimiento. Por regla general la mezcla se deja en reposo entre las diferentes fases. A continuación de las mezcladoras interiores de los rodillos se conectan -
5. extrusoras- "Pelletizer" o extrusoras- "Rollerdies". Tal elaboración discontinua exige mucho tiempo, energía y personal.
10. Solamente una tecnología de elaboración completamente nueva puede sacarnos de esta técnica de elaboración del caucho nada satisfactoria. En el transcurso de los últimos años se ha discutido en medida cada vez más amplia el empleo de polvos de caucho capaces de caer a modo de lluvia, porque no cabe la menor duda de que las materias primas de esta constitución reducen fuertemente el esfuerzo técnico, personal y energético en el sector de la industria de gomas y que por
15. la eliminación de la maquinaria pesada usual hasta ahora se crean las condiciones necesarias para un proceso automatizado de una sola fase. Así resulta la posibilidad de poder elaborar las mezclas de caucho como los polvos de plástico.
20. Existe un gran número de publicaciones sobre mezclas de caucho pulverulentas y sobre las posibilidades de la tecnología del caucho en forma de polvo. Pero fijándose bien, se trata casi siempre de cauchos nitrílicos pulverulentos y de copolimerizados de emulsión de butadieno con estirolo como
25. coprecipitados con ácido silícico. Las mezclas de caucho pul-
- 30.

verulentas a base de cauchos universales, como las que resultan de mayor interés para la industria de neumáticos, ni se describieron ni se fabricaron. Muy recientemente se encontraron y describieron los caminos para la fabricación de -

5. mezclas de substancias de relleno y caucho pulverulentas y capaces de caer a modo de lluvia, preferentemente mezclas de caucho y hollín, a base de cauchos universales (comárese: Solicitudes de patentes alemanas P 21 35 266, P 22 14 121, P 22 60 340, P 23 24 009, P 23 25 550, P 23 32 796). Como cauchos universales especialmente valiosos se utilizaron polibutadienos con unos contenidos de grupos vinílicos del 25 al 60%, fabricados en disolventes orgánicos con catalizadores - litio.
- 10.

15. Según el estado de la técnica con ello alcanzado también fué posible transformar como cauños especiales los polimerizados con partes cristalinas o termoplásticas dispuestas en forma de bloques, en mezclas de caucho pulverulentas, (compárese la solicitud de patente alemana P 23 31 299). En primer lugar hay que nombrar los conocidos copolimerizados de etileno-propileno, así como los terpolimerizados diénicos de etileno-propileno, cuyo porcentaje de etileno está entre los - 65 y 80 % y cuya cristalinidad de Reman queda entre 0,3 R y 1,5 R. Los cauchos de la microestructura solicitada se conocen mientras tanto como tipos de secuencia EPM y EPDM.
20. Otros cauchos especiales utilizados hasta ahora con ventaja son los copolimerizados de disolución de butadieno y estírol, cuyos monómeros de partida se presentan después de la polimerización en parte o totalmente en disposición en forma de bloque.
- 25.

30. Los procedimiento para la fabricación de las mezclas de caucho pulverulentas se presentaban según el estado de la

- técnica citada de forma, que las soluciones de los cauchos mencionados se emulsionaron en agua con ayuda de unos compuestos especiales de actividad superficial, se mezclaron con dispersiones acuosas de sustancias de relleno, preferentemente hollín, y que las mezclas estables de las emulsiones acuosas de las soluciones de caucho y de las sustancias de relleno se sometieron a un proceso de precipitación. Empleando unos métodos de secado adecuados, se obtuvieron mezclas de caucho pulverulentas de una consistencia de flujo libre.
- 5.
10. Condición previa muy importante para la obtención de las mezclas de caucho pulverulentas y con sustancias de relleno descritas, eran - aparte de las medidas técnicas de procedimiento unos parámetros moleculares determinados del caucho así como la clase, cantidad y actividad de las sustancias de relleno y de otros componentes de la mezcla aportados e igualmente la relación cuantitativa entre el caucho y el hollín. Los cauchos de una distribución muy ancha del peso molecular, que por lo tanto poseen un porcentaje relativamente alto de bajo peso molecular, especialmente los de consistencia pegajosa, eran tan poco accesibles para el procedimiento como las sustancias de relleno con bajos grados de actividad o mezclas de caucho pulverulentas con un porcentaje de sustancias de relleno de menos de 60 partes de peso con respecto a 100 partes de peso de caucho. Las mezclas de caucho pulverulentas de tales cauchos y sustancias de relleno, y en algún caso con aditivos críticos como por ejemplo aceites de plastificantes o resinas, mostraron perjuicios en la capacidad de caer a modo de lluvia y la capacidad para el almacenaje de las mezclas de polvo. Siguió -
- 15.
- 20.
- 25.
30. sin resolverse el problema de fabricar de "látices" de cau-

cho, como las que se obtienen por ejemplo en la acuosa copo-
limerización de emulsiones de butadieno con estírol, las -
mezclas de caucho pulverulentas con hollín, directamente de
las latices, evitando la elaboración nada económica de la di-
5. solución de fardos en disolventes orgánicos.

Existe por lo tanto - como una necesidad técnico-econó-
mica real - el deber de desarrollar un nuevo procedimiento
para la fabricación de mezclas básicas de caucho pulverulen-
tas que contengan sustancias de relleno, por medio del cual
10. no solamente se amplian los tipos de caucho a base de poli-
merizados de disolución utilizables hasta ahora en los tipos
de caucho hasta ahora inadecuados, incluyendo también las
sustancias de relleno de bajos grados de actividad, sino -
que también se han descubierto para la fabricación de cauchos
15. en polvo, que contengan sustancias de relleno, preferente-
mente hollín las latices de caucho acuosas hasta ahora ex-
cluidas.

El objeto de la presente invención es un procedimiento
para la fabricación de mezclas básicas de caucho pulverulen-
tas, no pegajosas, capaces de caer a modo de lluvia, que con-
20. tienen sustancias de relleno y, si es el caso, aceites de
plastificantes, por mezcla de latices de caucho o emulsio-
nes acuosas de soluciones de caucho, que contengan aceite de
plastificantes, con dispersiones acuosas de sustancias de
25. relleno sólidas, que también pueden contener aceite de plas-
tificantes, introducción de estas mezclas en agua que contenga
productos de precipitación, precipitación de las mezclas
básicas de caucho, si es el caso con destilación simultánea
del disolvente de caucho, separación de la mezcla básica de
30. caucho precipitada del agua y secado de la misma bajo movi-
miento constante.

La características del procedimiento consiste en que las latices de caucho o las emulsiones acuosas estables de soluciones de caucho, que pueden contener aceite de plastificante, se unen con menos de la cantidad total prevista de sustancias de relleno, que también pueden contener aceite de plastificante, en forma de sus dispersiones acuosas o suspensiones, en mezclas homogéneas y que estas mezclas homogéneas estables se llevan a un proceso de precipitación de varios escalones, para lo cual es

5. 1.- mezclan estas mezclas homogéneas, estables en agua que contiene productos de precipitación y vidrio soluble, precipitándose juntos el caucho y la sustancia de relleno como mezcla previa de caucho pulverulenta y destilándose en su caso el disolvente de caucho existente;
10. 2.- ajusta la suspensión acuosa de la mezcla previa de caucho obtenida de este modo en presencia de un compuesto, que provoca la precipitación inmediata del ácido silícico, a un valor-pH de 4,0 hasta 9,0 preferentemente de 6,0 hasta 8,0;
15. 3.- mezcla la suspensión de la mezcla previa de caucho así obtenida y de ácido silícico precipitado con el resto de la cantidad total prevista de sustancias de relleno, en forma de una suspensión acuosa.
20. Bajo mezcla previa de caucho se entiende según la invención una mezcla que si contiene la cantidad total de caucho, pero solo una parte de la cantidad total de sustancias de relleno. La cantidad de sustancias de relleno contenida en la mezcla previa de caucho puede ser de entre 20 y 99 % del peso, preferentemente de entre 50 y 90% del pe-
25. 30.

so en relación con la cantidad total de las sustancias de relleno.

5. La mezcla básica de caucho según el invento contiene - aparte de la cantidad total de caucho la cantidad total de seeds de sustancias de relleno. Estas mezclas básicas de caucho pulverulentas obtenidas según el procedimiento de la invención, poseen tamaños de partículas de entre 0,001 hasta 1,5 mm, especialmente 0,05 hasta 1,0 mm, preferentemente 0,25 hasta 0,9 mm.
10. Para el procedimiento según la invención son indicados tanto los cauchos de síntesis, fabricados en disolución, en forma de su solución, como los cauchos de síntesis, fabricados por polimerización de emulsión, en forma de sus latices acuosas.
15. Como polimerizados de disolución se emplean por ejemplo los polibutadienos, poliisoprenos, copolimerizados de butadieno con estireno, polímeros -EPM y -EPDM, así como polimerizados de abertura anular de cicloolefinas (Scott, K.W. et al, Rubber Chemistry Technology 44, 1341 (1971), utilizándose como catalizadores en dependencia de monómeros y de las características de polímeros, bien catalizadores de "Ziegler" bien catalizadores de litio.
20. Como disolventes sirven tanto los hidrocarburos alifáticos como por ejemplo pentano, hexano, heptano como los hidrocarburos aromáticos como por ejemplo benceno o tolueno. - Pero se prefieren aquellos polimerizados que se pueden fabricar en un disolvente alifático y emplear en seguida en forma de la solución obtenida después de parar la polimerización y estabilización. Por lo demás el caucho puede ser
25. llevado a la forma emulsionable por una nueva disolución.
- 30.

Con especial preferencia se utilizan los polibutadienos poliisoprenos y copolimerizados de butadieno con estirolo en forma de sus polimerizados de litio producidos en hidrocarburos alifáticos.

5. Como latices acuosas se empleen preferentemente en el procedimiento según la invención los copolimerizados de emulsión de butadieno con estirolo y butadienos con nitrilo acrílico.

10. Mediante el procedimiento según la invención también pueden fabricarse mezclas de caucho pulverulentas que no solamente contienen un solo caucho, sino mezclas de dos o más cauchos diferentes, por ejemplo una mezcla de polibutadienos con distintos contenidos de grupos vinílicos y poliisoprenos. A tal efecto se mezclan las soluciones de caucho, o mejor -
15. aún las emulsiones acuosas de las soluciones de caucho y se elaboran según la invención para obtener mezclas de caucho pulverulentas que contengan sustancias de relleno.

También las latices de caucho se pueden elaborar análogamente en combinación según la invención.

20. Como sustancias de relleno se emplean preferentemente los hollines usuales en la industria del caucho de todos los grados de actividad, como por ejemplo hollines SAF, ISAF, HAF e inclusive sus variantes, los hollines FEF, GPF, APF, -
25. SRF y MT. Pero también pueden utilizarse sustancias minerales, como por ejemplo ácido silícico altamente activo, caolina y harina de pizarra. Las sustancias de relleno pueden -
30. elaborarse en la primera fase del procedimiento según la invención tanto como dispersión acuosa con emulgadores, como suspensión acuosa sin emulgadores. En la última fase del proceso de precipitación se añade siempre el resto de la canti-

dad total de la substancia de relleno como suspensión sin emulgadores.

La cantidad de hollín a emplear puede ser del 20 al 400% de peso, preferentemente de 40 a 110 por cien de peso con respecto al caucho.

5.

La cantidad de substancias minerales es de 20 a 500 por cien del peso, preferentemente de 30 a 150 por cien de peso, con respecto al caucho.

10.

Son posibles las combinaciones de hollines con substancias de relleno claras. Si también han de introducirse aceites de plastificantes, se utilizan los productos de refinación habituales, que según la finalidad de aplicación de los vulcanizados son de hidrocarburos aromáticos, nafténicos o parafínicos. La cantidad de aceites de plastificantes a

15.

emplear es de 10 a 100 por cien del peso, preferentemente de 30 a 60 % del peso, con respecto al caucho. Para la fabricación de una mezcla básica de caucho con hollín, que contenga un aceite de plastificante, también es posible añadir el aceite de plastificante antes del proceso de emulsión a la solución de caucho.

20.

Otra segunda, por regla general ventajosa posibilidad consiste en unir en primer lugar el aceite de plastificante y el hollín en mezcladoras adecuadas (compárese la solicitud de patente alemana P 23 24 009) en transformar la mezcla pulverulenta y no pegajosa en una suspensión o dispersión acuosa, para mezclar ésta con la emulsión acuosa de la solución de caucho o con el látex de caucho. Las demás fases del procedimiento son idénticas a las ya descritas.

25.

Como emulgadores para las soluciones de caucho y en su caso para las substancias de relleno, pueden emplearse todos

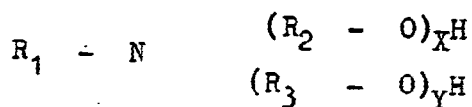
30.

los compuestos ani6nactivos, cati6nactivos y no ion6genos, de acci6n superficial, conocidos de la tecnologa y quimica del caucho, en su caso tambi6n en combinaci6n con productos auxiliares de emulsi6n, especialmente con coloides de protecci6n altamente moleculares. Cual de los emulgadores se

5. emplea en su caso segun la invenci6n en combinaci6n con un producto auxiliar de emulsi6n, depende en gran medida del tipo de caucho y del tipo de sustancia de relleno, de la combinaci6n de caucho, de la actividad de la sustancia de relleno, de las caracteristicas de las mezclas b6sicas de caucho condicionadas por otros aditivos, as6 como del modo de utilizar el caucho en forma de su l6tx acuoso, o en forma de la emulsi6n acuosa de su soluci6n.
- 10.

Unos emulgadores ani6nactivos adecuados son por ejemplo el oleato pot6sico, estearato s6dico, dresinatos s6dicos, sulfonatos de alquilbenzol as6 como sales s6dicas de los 6steres de 6cido sulf6rico de alcoholes alif6ticos m6s elevados, como por ejemplo las mezclas de cetilsulfato s6dico y estearilsulfato s6dico.

- 15.
20. De los emulgadores no ion6genos se emplean con gran ventaja los oxalquiletos alquil6mnicos de la f6rmula general



- en la que R_1 representa grupos alqu6licos y alquen6licos con 1 a 20 6tomos-C, preferentemente 12 a 18 6tomos-C, R_2 y R_3 representen grupos etil6nicos o de propileno y X e Y representan n6meros enteros entre 1 y 80, preferentemente entre 6 a 20.
- 25.

- Unas combinaciones adecuadas son por ejemplo los policiclicol-6teres laur6licos, mirist6licos, cet6licos, estear6licos
- 30.

y oleilamínicos.

- Emulgadores catiónicos adecuados son preferentemente las sales amónicas cuaternarias, por ejemplo cloruro de laurildimetil-bencil-amonio, cloruro de cetil-trimetil-amonio, 5. etilsulfato de lauril-dimetil-amonio, bromuro de alquil-(C₁₂-C₁₆)-trimetil-amonio, cloruro de cocos-dimetil-bencil-amonio, cloruro de cetil-dimetil-bencil-amonio, etilsulfato de cetil-dimetil-etil-amonio, cloruro de distearil-dimetil-amonio así como sales N-sustituidas de la piridina, como por 10. ejemplo lauril-piridincloruro, tetra-decil-piridinbromuro, cetil-piridinbromuro, lauril-piridinbisulfato.

- Para el emulsiónamiento de las soluciones de caucho en agua se emplean los emulgadores en cantidades de 0,05 a 2,0% del peso, preferentemente de 0,1 a 1,5% del peso, con respecto a la solución de caucho. 15.

- Las sustancias de relleno, preferentemente hollines, - en caso de que esto sea necesario para la fabricación de una mezcla homogénea de caucho y sustancias de relleno - se dispergan en agua en presencia de 0,1 a 5 por cien del peso, preferentemente de 1 a 3 por cien del peso, de emulgador, - 20. referente a la sustancia de relleno.

- Unos coloides de protección útiles y altamente moleculares como productos auxiliares de emulsión para las soluciones de caucho y sustancias de relleno, son por ejemplo los policrilatos de sodio con pesos moleculares de 100.000 a 2.000.000, preferentemente de 250.000 a 1.500.000, y los derivados de celulosa, como por ejemplo las celulosas de metilo, celulosas de carboxi-metilo y tilosas. 25.

- Los coloides de protección altamente moleculares se emplean preferentemente como soluciones acuosas del 1% en 30.

cantidades de entre 0,001 y 0,5 por cien del peso, preferentemente 0,005 y 1,0 por cien del peso, referente a la solución de caucho, y de 0,01 a 1,0 por cien del peso, preferentemente 0,05 a 0,5 por cien del peso, referente a la substancia de relleno.

5.

Como vidrio soluble se utiliza una solución de silicato sódico con relaciones molares de $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 2:1 hasta 1:4. La cantidad de ácido silícico a liberar del vidrio soluble durante el proceso, que se calcula como SiO_2 , puede ser de 0,01 a 20 por cien del peso, preferentemente de 1 a 10 por cien del peso, con respecto a la cantidad total de caucho.

10.

Como producto de precipitación para los sistemas anió-nactivos y no ionógenos se emplea agua acidificada, siendo el valor-pH de 1 a 4, preferentemente de 1,5 a 2,5.

15.

Para los sistemas catiónactivos se utilizan como productos de precipitación soluciones acuosas de silicato sódico. Las cantidades de SiO_2 contenidas en la solución de silicato sódico necesarias para la precipitación, son de 0,5 a 20 mol, preferentemente de 1 a 8 mol/mol de la sal cuaternaria de amonio empleada como emulgador.

20.

Como productos de precipitación del ácido silícico se utilizan según la invención por una parte aminas secundarias y terciarias monovalentes y polivalentes, así como sales de amonio cuaternarias, y por otra parte sales solubles en agua de aquellos metales, que con silicatos alcalinos formen dificilmente sales o sales insolubles. Con especial preferencia se empleen aminas terciarias, que se obtienen por condensación de alquilaminas con óxido de etileno y óxido de propileno, como por ejemplo laurilamin-poliglicoléter, estearila-

25.

30.

min-poliglicoléter, oleilamin-poliglicoléter, cocosamin-poliglicoléter así como productos de condensación de 2.2.4-trimetil-hexametilendiamin-1.6 con óxido de propileno y óxido de etileno. Muy indicadas son las sales de los metales de II- y III.- del grupo principal así como de II.- y VIII.- del grupo secundario del sistema periódico de los elementos, por ejemplo cloruro de magnesio, sulfato de cinc, cloruro ferroso, nitrato de cobalto, sulfato de níquel, pero preferentemente las sales solubles en agua del aluminio, como por --

5. ejemplo cloruro de aluminio y sulfato de aluminio. Los productos de precipitación se emplean en cantidades de 1 a 50 por cien del peso, preferentemente de 5 a 20 por cien del peso, con respecto al SiO_2 .

10.

Las aminas según la invención pueden introducirse en el

15. procedimiento con todas las corrientes de sustancias antes de la segunda fase de precipitación o con el medio que sirve para la neutralización. Las sales de metales solubles en agua se añaden sin embargo después de la neutralización realizada en la segunda fase de precipitación.

Si el emulsionamiento de las soluciones de caucho en agua o la producción de dispersiones acuosas de sustancia de relleno se realizan en presencia de los productos de precipitación de ácido silícico según la invención como emulgadores, por ejemplo laurilamin-poliglicoléter, entonces no hace falta que se añadan más productos de precipitación, porque en

20. la primera fase del proceso de precipitación se desactivan los alquilaminopoliglicoléteres en presencia del ácido y, como son solubles en agua, existe la suficiente cantidad en la segunda fase, después de la neutralización, para la iniciación

25. inmediata de la precipitación del ácido silícico disuelto.

30.

.Pero en mezclas especialmente críticas, como las de cis-1.4-poliisopreno con una pegajosidad propia marcada, es recomendable el empleo adicional de sales solubles de metales, preferentemente de sales de aluminio.

5. Las temperaturas en las fases de precipitación están en todas las relaciones de presión por encima del punto de ebullición azeotrópico de disolventes de caucho y agua. Siendo la presión normal se trabaja preferentemente entre 60 y -

100° C, y las temperaturas aumentan de fase en fase. En estas condiciones el disolvente de caucho se destila de forma continua.

El procedimiento según la invención obtiene su extraordinaria importancia por las siguientes dos medidas:

- 1.- por la adición escalonada de las substancias de relleno, preferentemente hollín, a y sobre el caucho;
- 2.- por la precipitación inmediata reducida de cantidades de ácido silícico adaptadas a cada finalidad de aplicación, después de la precipitación de la mezcla previa de caucho, después de la fabricación de la mezcla básica de caucho en la segunda fase del proceso de precipitación, después de la neutralización de la preparación acuosa.

Por la regla general la mayor parte de la cantidad de substancias de relleno se une en la primera fase del procedimiento de varias fases según la invención, con la totalidad del caucho en una mezcla previa pulverulenta. Si esta cantidad de substancia de relleno puede o debe emplearse

a) como dispersión acuosa con emulgador

o

b) como suspensión acuosa sin emulgador,

esto depende exclusivamente de la compatibilidad de las la-

- tices de caucho o de las emulsiones acuosas de las soluciones de caucho con los sistemas acuosos de sustancias de relleno. Para conseguir unas mezclas estables y homogéneas de sustancias de relleno - látex, preferentemente de hollín-látex, deben añadirse las sustancias de relleno, sobre todo los hollines, según a). Normalmente las emulsiones acuosas de las soluciones de caucho no necesitan esta medida forzosa. Las mismas pueden ser mezcladas con las sustancias de relleno, especialmente hollines, tanto según a) como según b). Las mezclas resultantes son estables y homogéneas.

- La cantidad restante de sustancias de relleno, por regla general más pequeña, se añade en la última fase del proceso de precipitación como suspensión acuosa sin emulgador, - formándose de la mezcla previa de caucho, el ácido silícico precipitado y de la sustancia de relleno restante, la mezcla básica de caucho acabada.

- Según la invención el ácido silícico se añade como vidrio soluble en la primera fase de precipitación del procedimiento. Pero también puede añadirse a las sustancias o corrientes de sustancias antes de la neutralización, o sea, por ejemplo a las emulsiones, las dispersiones de sustancias de relleno o las suspensiones de sustancias de relleno, y a las mezclas de emulsiones y sustancias de relleno.

- El progreso técnico alcanzado por medio del procedimiento según la invención consiste principalmente en la ampliación de la paleta de cauchos de disolución apropiados y la inclusión en el procedimiento de las latices obtenidas por la polimerización de emulsión. Pero a consecuencia de la nueva técnica del procedimiento también se consigue un sorprendente y claro aumento no previsible de los pesos a granel de

- las mezclas básicas de caucho pulverulentas. El aumento de los pesos a granel provoca a su vez un notable aumento de la velocidad de caída a modo de lluvia de las mezclas de caucho pulverulentas, medida según ASTM-D 1895-69. Gracias a este
5. fenómeno se aporta también algo al mejoramiento cualitativo de las mezclas básicas de caucho pulverulentas fabricables - según el estado de la técnica, cuyos efectos se notan especialmente favorables en el almacenamiento, la extracción y el transporte. Otra decisiva ventaja técnica de procedimiento resulta del enorme ahorro de trabajo costoso para la trituración de los cauchos, que hasta ahora se obtenían en forma de fardos, y para el trabajo de mezcla, que habitualmente seguía a la trituración.
- 10.

- De las mezclas básicas de caucho pulverulentas, que normalmente constan de caucho y substancias de relleno, pueden fabricarse de modo en comparación simple mezclas acabadas de caucho vulcanizables, añadiendo a las mismas en mezcladores de fluido modernas los editivos usuales, como substancias de relleno adicionales, aceites de plastificante, resinas, medios de protección contra ozono y envejecimiento así como productos químicos de reticulación, sin que se produzcan fuerzas de cizallamiento. El empleo de tales mezclas de caucho -
15. pulverulentas en la fase final de la elaboración de caucho habitual sin las pesadas instalaciones mecánicas con gran consumo de energía, resulta posible de un modo sorprendentemente fácil y económico. Las mezclas pulverulentas que resultan de los productos según la invención pueden ponerse directamente en extrusoras especiales o máquinas automáticas de moldeo por inycción. Un buen ejemplo del éxito de la realización de la extrusión directa es el "Sistema-EVK" desarrollado
- 20.
- 25.
- 30.

por Werner y Pfleiderer (H. Koch, Goma, Amianto, Materias plásticas 1974, cuaderno 1, página 31). El rendimiento obtenido así como la calidad de las tiras resultantes corresponden a los resultados en el empleo de cauchos sólidos, utilizando la costosa técnica de procedimiento habitual de varias fases. La igualdad con los métodos de la elaboración de materias plásticas está a nuestro alcance con las mezclas de caucho pulverulentas según la invención.

5. Pero aún manteniendo la técnica habitual del proceso de la industria que elabora el caucho, son considerables las ventajas, si se emplean las mezclas de caucho pulverulentas según la invención. Se encontró que la fabricación de muestras de caucho vulcanizables aún con grandes porcentajes de sustancias de relleno, es posible en las mezcladoras interiores usuales de una manera especialmente económica. Frente a la técnica de mezcla habitual de varias fases, el tiempo de funcionamiento se reduce drásticamente en una sola operación a una tercera o cuarta parte del tiempo total de mezcla normalmente necesario, y lógicamente también se reduce en la misma medida el consumo de energía. Las temperaturas de expulsión solamente quedan un poco por encima de los 100° C.

10. Además pueden añadirse en las mismas condiciones y sin disminución de las ventajas mencionadas, otras partes de sustancias adicionales. También se realiza con éxito la incorporación adicional de porcentajes más pequeños de otros cauchos sólidos.

15. De importancia especial para la obtención de unos ciclos de mezcla ópticamente cortos es el orden de sucesión de la dosificación de los diferentes componentes, en la mezcladora interior. La dosificación de todos los componentes puede é-

30.

fectuarse completamente automática, al contrario que en la alimentación con caucho sólido. Aparte de la mencionada y extraordinaria reducción del tiempo de mezcla, se consigue además la posibilidad de una reducción del tiempo de alimentación y con ello la posibilidad de aumentar enormemente el grado de aprovechamiento de las instalaciones de mezcla usuales y muy caras.

El empleo de las mezclas básicas pulverulentas de caucho y sustancias de relleno conduce en cada caso a extraordinarios progresos técnicos y económicos, independientemente del proceso de elaboración. La gama de posibilidades llega de la drástica reducción de los tiempos de mezcla en los mecanismos habituales como las mezcladoras interiores y las máquinas de rodillos, hasta una realización continua del proceso sin maquinaria pesada. Una idea general de la variedad de las posibilidades de aprovechamiento, la ofrece la figura, 1.

El procedimiento reivindicado se explica más detalladamente por medio de los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1

Como caucho se utiliza un polibutadieno en forma de su solución en hexano de 12,5 por cien del peso, obtenido por polimerización adiabática de butadieno en presencia de litio butílico, presentando el polibutadieno los siguientes datos analíticos:

Viscosidad-Moonay (ML ₄)	74
-Defo	1025/33
Contenido de gel	2,5%
Contenido de partes-1,4-trans	39%
Contenido de partes-1,4-cis	27%

Contenido de grupos vinílicos(partes-1,2) 34%

Viscosidad de la solución a 20° C 885 cP

- 216 kg de esta solución de polibutadieno se emulgan en 211 kg de agua con ayuda de una máquina de emulsiónamiento del tipo "Supreton 455 D" en presencia de 0,648 kg de un laurilaminopoliglicoléter con 12 grupos etoxilínicos y 0,0432 kg de un poliacrilato sódico de la firma Röhm (denominación del producto "Plex 5367 F"). El valor pH se ajusta a 11,5 mediante edición de lejía de sosa.
- 5.
10. 1296 kg de una emulsión estable, acuosa de la solución de polibutadieno fabricada así se mezclan bajo ligera agitación con 500 kg de una dispersión acuosa de ISAF-hollín, que contiene 50 kg de ISAF-hollín y 0,24 kg de la laurilamina etoxilada antes mencionada.
15. La mezcla estable y homogénea, que contiene 60 porcentajes de peso de hollín por 100 porcentajes de peso de caucho, se mezcla agitando un baño de precipitación acuosa, que consta de una mezcla calentada a aproximadamente 90°C de 300 kg de agua, 9,6 kg de ácido sulfúrico del 10% y 2,6 kg de una solución de silicato sódico de 26 %. Mientras que el disolvente destila hexano, se precipita la mezcla previa de caucho, que contiene hollín, en partes finas (primera fase).
- 20.
25. Terminando el proceso de precipitación se ajusta la suspensión acuosa de la mezcla previa de caucho con hollín a un valor-pH de 7,0, mediante adición de lejía de sosa (segunda fase).
30. Después de la neutralización se añaden a la preparación otros 250 kg de una suspensión acuosa de ISAF-hollín del 10 %, correspondiente a 30 porcentajes de peso de hollín por

100 porcentajes de peso de caucho (tercera fase).

La mezcla básica de caucho resultante se separa del agua y se seca bajo movimiento constante. Se obtiene una mezcla básica de caucho pulverulenta, con buena capacidad de caer a modo de lluvia. De esta mezcla básica de caucho pulverulenta se fabrica en una mezcladora de flúido del tipo Henschel una mezcla de acabado de la siguiente composición:

	Mezcla básica de caucho pulverulenta	190	porcentajes de peso
10.	Aceite de plastificante aromático (NAFTOLEN [®] MV)	50	porcentajes de peso
	Acido esteárico	2,5	porcentajes de peso
	Oxido de cinc	4,0	porcentajes de peso
	Resine de camerona	2,5	porcentajes de peso
	Azufre	2,0	porcentajes de peso
15.	VULKACIT [®] CZ	1,0	porcentajes de peso
	VULKALENT [®] B/C	0,5	porcentajes de peso

Con un número de revoluciones de 650 r.p.m. resulta el siguiente orden de mezcla:

20.	Mezcla básica de caucho pulverulenta	Adición	0 hasta	5 segundos
	Aceite de plastificante	Adición	5 hasta	105 segundos
		Volver a mezclar	105 hasta	120 segundos
25.	Azufre VULKACIT CZ Oxido de cinc Acido esteárico	} Adición	120 hasta	135 segundos
			Volver a mezclar	135 hasta 180 segundos
30.			Sacar	después de 180 segundos

El peso de carga es de 40 kg, la temperatura del material de mezcla de 50 a 55° C.

5. El rendimiento por hora, que se puede obtener con este equipo de mezcla, es-según el tiempo de alimentación- de 500 a 700 kg/hora. Esta cantidad corresponde a la capacidad de una mezcladora interior con un volumen de cámara de 50 litros, que trabaja con caucho sólido según el sistema de dos fases.

10. La mezcla acabada resultante siegue teniendo buena capacidad para caer a modo de lluvia y es conducida en esta forma directamente a una extrusora especial del tipo "EVK 150" de la firma Werner y Pfleiderer. Con un número de revoluciones del tornillo sin fin de 40 r.p.m., una temperatura de revestimiento de 30° C y una temperatura de cabeza de 90° C, se obtienen en una hora 490 kg de material extrusionado en forma de una tira de rodadura de turismo.

15. Este rendimiento corresponde a los resultados obtenidos al alimentar esta máquina con mezclas de composición similar del mismo caucho en forma de fardos.

20. La verificación de las características del vulcanizado muestra el siguiente resultado.

	Resistencia a la tracción (kp/cm ²)	Mezcla de comparación de caucho sólido en fardos	Mezcla de mezcla de caucho pulverulento
		149	147
25.	Dilatación por rotura (%)	530	525
	Módulo 300 (%)	74	70
	Dureza (Shore A)	61	63
	Elasticidad 20° C (%)	32	33
30.	Control de neumáticos Indice de abrasión después de 12.000 kmts	100	102

Ejemplo 2 (ejemplo de comparación 1)

Se repite el ejemplo 1 con las siguientes diferencias:

- 5. a) La cantidad total de ISAF-hollín - 90 porcentajes de peso por 100 porcentajes de peso de caucho - no se mezcla de forma escalonada con la emulsión de la solución de caucho, sino toda inmediatamente;
- 10. b) la neutralización de la preparación se realiza después de la adición de toda la cantidad de hollín y después de la precipitación de la mezcla básica de caucho de partículas finas.

La mezcla de caucho pulverulenta según el ejemplo 1 (procedimiento según la invención) posee un peso a granel claramente aumentado y mejores valores de la prueba de caída a modo de lluvia que la mezcla de caucho según el ejemplo 2 (comérese la tabla 1).

15.

Tabla 1

Mezcla básica de caucho	Prueba de caída [†] a modo de lluvia seg.	Peso a granel g/l
Ejemplo 1	16,8	515
20. Ejemplo 2	21,8	414

† La prueba de la caída a modo de lluvia se realiza con las mezclas de caucho pulverulentas y con sustancias de relleno, según el método del tiempo de rodaje en inercia según ASTM-D 1895-69. Se miden los tiempos de rodaje en inercia en segundos, cada vez de 100 g de la mezcla de caucho pulverulenta, de tolvas normalizadas con un ángulo de abertura de 40° y un diámetro de abertura inferior de 10 mm. Todos los valores de pruebas de la caída a modo de lluvia se refieren a este procedimiento de medición.

30. Ejemplo 3

Como caucho se emplea un polibutadieno en forma de su solución de 12,4 % de peso en hexano, obtenido por polimerización de butadieno en presencia de n-litio butílico. El polibutadieno y su solución presentan los siguientes datos analíticos:

5.

Viscosidad-Mooney (ML ₄)	74
Defo	1025/33
Contenido de gel	2,5%
Contenido de partes -1,4-trans	39%
Contenido de partes-1,4-cis	27%
Contenido de grupos vinílicos (partes-1,2)	34%
Viscosidad de la solución a 20° C	885 cP

10.

289 kg de esta solución de butadieno se emulgan en 281,5 kg de agua con ayuda de una máquina de emulsionamiento del tipo "Supraton 455 D" en presencia de 0,867 kg de un laurilamin-poliglicoléter con 12 grupos etoxilínicos. El valor-pH se ajusta a 11,5 mediante adición de lejía de sosa.

15.

1600 kg de una emulsión acuosa de la solución de polibutadieno fabricada así se mezclan agitando ligeramente con una suspensión acuosa de 50 kg de ISAF-hollín, correspondiente a 50 porcentajes de peso de hollín por 100 porcentajes de peso de polibutadieno, en 450 kg de agua. A la mezcla estable se añaden además 7,75 kg de una solución acuosa de silicato sódico de 26% (contenido de SiO₂ = 2,02 kg).

20.

25.

La estable mezcla acuosa de la emulsión de la solución de caucho, la dispersión de hollín y la solución de silicato sódico se mezcla agitando con un baño de precipitación acuoso, que consta de una mezcla de 300 kg de agua y 24,55 kg de ácido sulfúrico de 10%, calentada a aproximadamente 90° C. Mientras que el disolvente destila hexano, se precipita en

30.

partículas finas una mezcla previa de caucho, que contiene hollín. Durante el proceso de precipitación el valor-pH de la fase acuosa es de 1,8 a 2,3.

5. Terminando el proceso de precipitación se mezclan con la suspensión acuosa de la mezcla previa de caucho, que contiene hollín, 250 g de laurilamin-poliglicoléter, y se ajusta la fase acuosa a un valor-pH de 6,5 mediante adición de lejía de sosa.

10. Con la suspensión acuosa de la mezcla previa de caucho y ácido silícico precipitado, se vuelven a mezclar agitando 25 kg de ISAF-hollín, correspondiente a 25 porcentajes de peso de hollín por 100 porcentajes de peso de caucho, en forma de una suspensión acuosa del 10%. La mezcla básica de caucho acabada se separa del agua y se seca bajo movimiento constante. Se obtiene una mezcla básica de caucho pulverulenta, con buena capacidad para caer a modo de lluvia, que contiene hollín. De esta mezcla básica de caucho pulverulenta se produce en una mezcladora interior del tipo "GK 160" una mezcla de acabado, a base de la siguiente receta y en una sola operación:

Mezcla básica de caucho pulverulenta	190 porcentajes de peso
Aceite de plastificante aromático (NAFTOLEN MV)	50 porcentajes de peso
Acido esteárico	2,5 porcentajes de peso
Oxido de zinc	4,0 porcentajes de peso
25. Resina de cumerona	2,5 porcentajes de peso
Azufre	2,0 porcentajes de peso
VULKACIT CZ	1,0 porcentajes de peso

30. Con un número de revoluciones del rotor de 40 r.p.m. y una temperatura de la cámara de 50° C, se mezcla según el procedimiento "upside-down", decir, todos los componentes de

la mezcla se añaden nada más empezar el proceso en el orden de sucesión de plastificante, mezcla básica de caucho pulverulenta, productos químicos. Después de 45 segundos el material de mezcla tienen una temperatura de 105°C, y es expulsado en este momento como una mezcla acabada compacta, que ni calcina, ni se desmenuza. En el siguiente trabajo en un laminador resulta un material liso, de rodadura perfecta. La mezcla obtenida se elabora de forma habitual, consiguiendo una tira de rodadura de neumáticos. Estos son los resultados del ensayo:

	Mezcla compa rative de caucho sólido en fardos	Mezcla de mezcla básica de caucho pulverulenta.
5.	Tiempo de mezcla 1ª fase	120 segundos
	Temperatura de expulsión	160°C no procede
10.	<u>Energía kWh/kg</u>	<u>0,13</u>
	Tiempo de mezcla 2ª fase	75 segundos 45 segundos
	Temperatura de expulsión	110° C 105° C
15.	<u>Energía kWh/kg</u>	<u>0,07 0,06</u>
	Resistencia a la tracción (kp/cm ²)	149 148
20.	<u>Dilatación por rotura</u>	<u>530 550</u>
	<u>Módulo 300%</u>	<u>74 70</u>
	<u>Dureza (Shore A)</u>	<u>61 61</u>
	<u>Elasticidad 20° C (%)</u>	<u>32 31</u>
25.	Prueba de neumáticos Indice de abrasión después de 12.000 kms.	100 103

Frente a la técnica de procedimiento con caucho sólido se consigue una reducción del tiempo total de mezcla así como del consumo de energía, a menos de 1/3, siendo el resultado final cualitativo el mismo.

Ejemplo 4 (Ejemplo de comparación 2)

Se repite el ejemplo 3 con las siguientes diferencias:

- a) el ISAF-hollín, 75 porcentajes por 100 porcentajes de caucho no se añade de forma escalonada, sino de inmediato cuantitativamente, el proceso del procedimiento;
- b) no se añade vidrio soluble;
- c) después de la precipitación de la mezcla de hollín y caucho, la preparación no se neutraliza con lejía de sosa.

10. La mezcla básica de caucho pulverulenta según el ejemplo 3 (procedimiento según la invención), posee un peso a granel claramente aumentado y mejores valores de la prueba de caída a modo de lluvia, que la mezcla según el ejemplo 4 (comárese la tabla 2).

15.

Tabla 2

Mezcla básica de caucho	Prueba de caída a modo de lluvia seg.	Peso a granel g/l
<u>Ejemplo</u>	17,0	508
<u>Ejemplo</u>	25,0	326

20.

Ejemplo 5

Como en el ejemplo 1 se emplea como caucho un polibutadieno en forma de su solución de 12,5% en hexano, fabricado por polimerización adiabática de litio de butadieno, presentando el caucho los siguientes datos analíticos:

25.	Viscosidad-Mooney (ML ₄)	80
	Defe	1150/34
	Contenido de gel	2 %
	Contenido de partes-1,4-trans	35 %
	Contenido de partes-1,4-cis	26%
30	Contenido de grupos vinílicos (partes-1,2)	39 %

Viscosidad de la solución a 20° C 1020 cP

- 222,5 kg de esta solución de polibutadieno se emulgan en 218 kg de agua con ayuda de una máquina de emulsiónamiento del tipo "Supraton 455 D", en presencia de 1334 kg de laurilaminopoliglicoléter con 12 unidades de etoxilato y 0,445 kg de un poliacrilato sódico de la firma Röhm (denominación del producto "plex 5367 F"). El valor-pH se ajusta mediante adición de lejía de sosa a 11,5.
5. 1335 kg de una emulsión acuosa de la solución de polibutadieno fabricada así se unen agitando ligeramente en una mezcla estable con una dispersión acuosa de 50 kg de hollín-SRF, correspondiente a 60 porcentajes de hollín por 100 porcentajes de caucho, en 550 kg de agua, que contiene 0,5 kg de laurilaminopoliglicoléter con 12 unidades etoxílicos y 0,226 kg de lejía de sosa del 10 %. A esta mezcla se añade adicionalmente la cantidad de 38,5 kg de una solución de silicato sódico, cuyo contenido de silicato sódico corresponde a 10 kg de SiO_2 .
10. La mezcla estable y homogénea de la emulsión de la solución de caucho, la dispersión de hollín y la solución de silicato sódico se añade agitando a un baño de precipitación acuoso, que consta de una mezcla de 300 kg de agua y 1,5 kg de ácido sulfúrico del 10%, calentada aproximadamente 90°C. El valor-pH del agua es de 1,5. Mientras que el disolvente
15. destila hexano y la mezcla previa de caucho se precipita en partículas finas, se añaden hasta el final de la coagulación otros 84,5 l de ácido sulfúrico del 10% de forma continua, por lo que el valor-pH en el baño de precipitación se mantiene a 1,7 a 2,0.
20. Terminado el proceso de precipitación se ajusta el valor-
- 25.
- 30.

pH de la suspensión acuosa de la previa de caucho libre de hexano, de partículas finas y con hollín a un valor-pH de 6,7 mediante adición de 28,25 l de lejía de sosa del 10%. La temperatura sigue siendo de 90°.

5. A esta suspensión acuosa de mezcla previa de caucho de partículas finas y con hollín y ácido silícico se vuelven a añadir 25 kg de hollín-SRF, correspondiente a 30 porcentajes de peso de hollín por 100 porcentajes de peso de caucho, como suspensión en 225 kg de agua.
10. La mezcla básica de caucho de partículas finas resultante se separa del agua y se seca moviendo constantemente. Se obtiene una mezcla básica de caucho pulverulenta y espesa de caer a modo de lluvia.

Ejemplo 6 (Ejemplo de comparación 3)

15. Se repite el ejemplo 5 con las siguientes variaciones:
- a) El hollín-SRF, 90 porcentajes de peso por 100 porcentajes de peso de polibutadieno, no se añade de forma escalonada, sino de inmediato cuantitativamente a la emulsión de la solución de caucho;
 - 20. b) no se añade vidrio soluble;
 - c) solo después de la precipitación de toda la mezcla básica de caucho se ajusta el valor-ph de la suspensión acuosa del coagulado a 6,5 mediante adición de lejía de sosa.
25. La mezcla básica de caucho pulverulenta según el ejemplo 5 (procedimiento según la invención) posee un peso a granel mucho más alto y muestra unas características de caída a modo de lluvia mejores que la mezcla según el ejemplo 6 (cómese la tabla 3).

Table 3

Mezcla básica de caucho	Prueba de caída a modo de lluvia seg.	Peso a gra- nel g/l
Ejemplo 5	18,2	410
5. Ejemplo 6	40,0 ⁺	221

+ El producto solamente cae a modo de lluvia después del choque del vaso de ensayo.

Ejemplo 7

10. Como cauchos se emplean polibutadieno y poliisopreno en una relación cuantitativa de 70 porcentajes de peso de polibutadieno y 30 porcentajes de peso de poliisopreno, en forma de sus soluciones del 10% de peso en hexano, producidos por polimerización adiabática de litio. Los cauchos presentan los siguientes datos analíticos:

15. Polibutadieno:

Viscosidad-Mooney (ML ₄)	80
Defo	825/30
Contenido de gel	2 %
Contenido de partes -1,4-trans	35 %
20. Contenido de partes -1,4- cis	26 %
Contenido de grupos vinílicos (partes-1,2)	39 %

Poliisopreno:

Viscosidad-Mooney (ML ₄)	60
Defo	2500/31
25. Contenido de gel	2 %
Contenido de partes -1,4-cis	90 %
Contenido de partes-3,4	10 %

120 kg de la solución de poliisopreno se dispergan con un -
valor-pH de 11,5 en 112 kg de agua, con ayuda de una máqui-
na de emulsiónamiento del tipo "Supraton 455 D" en presencia

30.

- de 0,72 kg de laurilamin-poliglicoléter con 12 etoxi-unidades, 0,048 kg de un poliacrilato sódico de la firma Röhm (denominación del producto "Plex 5367 F") y 0,06 kg de una celulosa metilica de la firma Wolff Walerode AG (nombre comercial "MC 20 000 S").
5. El ajuste de los valores-pH se realiza por adición de lejía de sosa.
- En otra preparación se dispersan 280 kg de la solución de polibutadieno con ayuda de una máquina de emulsiónamiento del tipo "Supreton 455 D", y en presencia de 1,68 kg de laurilamin-poliglicoléter con 12 etoxi-elementos, 0,056 kg de un poliacrilato sódico de la firma Röhm (denominación del producto "Plex 5367 F") y 0,14 kg de una celulosa metilica de la firma Wolff Walsrode AG (nombre comercial "MC 20 000 S"), en agua con un valor-pH de 11,5. El valor-pH se ajusta por adición de lejía de sosa.
10. La emulsión acuosa, estable de la solución de polibutadieno se une con la emulsión acuosa, estable de la solución de poliisopreno en una mezcla estable y homogénea. A esta mezcla se añaden agitando y una detrás de otra, 18,5 kg de una solución de silicato sódico acuosa del 26% y 240 kg de una dispersión acuosa de 12 kg de hollín-FEF, correspondiente a 30 porcentajes de peso de hollín por 100 porcentajes de peso de caucho total, en 227 kg de agua, que contiene 0,12kg de laurilamin-poliglicoléter con 12 etoxi-unidades.
15. La mezcla acuosa, estable y homogénea de las emulsiones de las soluciones de caucho, la solución de silicato sódico y la dispersión de hollín se añade agitando a un baño de precipitación acuoso, que consta de una mezcla de 500 kg de agua y 40 kg de un ácido sulfúrico del 10%, calentada a 90° C. -
20. Mientras que se destile el hexano, se precipita la mezcla pre-
- 25.
- 30.

via de caucho, que contiene hollín, en partículas finas (1ª fase).

5. Después de la desgasificación completa del hexano se ajusta el valor-pH de la suspensión acuosa de la mezcla previa a 6,7 por adición de lejía de sosa (2ª fase).

10. A esta suspensión acuosa de la mezcla previa de caucho, de partículas finas y con hollín y del ácido silícico, se vuelven a añadir 8 kg de hollín-FEF, correspondiente a 20 porcentajes de peso de hollín por 100 porcentajes de peso de caucho, como suspensión en 160 kg de agua (3ª fase).

La así obtenida mezcla básica de caucho de partículas finas se separa del agua y se seca después, moviendo constantemente. Se obtiene una mezcla básica de caucho pulverulenta, capaz de caer a modo de lluvia.

15. Ejemplo 8 (Ejemplo de comparación 4)

Se repite el ejemplo 7 con las siguientes variaciones:

20. a) El hollín-FEF, 50 porcentajes de peso por 100 porcentajes de peso de caucho total, no se añade de forma escalonada, como en el ejemplo 7, a la mezcla de emulsiones de las dos soluciones de caucho, sino de inmediato cuantitativamente;

25. b) solamente después de la precipitación de toda la mezcla básica de caucho se ajusta el valor-pH de la suspensión del material de la precipitación a 6,5 por adición de lejía de sosa.

30. La mezcla de caucho básica según el ejemplo 7 (procedimiento según la invención) posee un peso a granel claramente más alto y muestra unas características de caída a modo de lluvia mucho mejores que la mezcla en forma de polvo según el ejemplo 8 (véase la tabla 4).

Table 4

Mezcla básica de caucho	prueba de caída a modo de lluvia seg.	Peso a gra- nel g/l
Ejemplo 7	11,0	406
5. Ejemplo 8	28,2 [†]	324

† El producto solamente cae a modo de lluvia después del choque del vaso de ensayo.

Ejemplo 9

10. Como caucho se emplea un copolimerizado de butadieno con estirolo (SBR 1500) en forma de su látex acuoso, fabricado por polimerización de emulsiones.

El caucho y su látex muestran los siguientes datos:

15.	Viscosidad-Mooney (ML ₄)	50.
	Defo	750/32
	Contenido de gel	2 %
	Contenido de estirolo	23,5 %
	Contenido de unidades-1,2-trans	20 %
	Contenido de unidades-1,4-trans	72 %
	Contenido de substancia sólida del látex	23,5%
20.	Emulgador (sal alcalina de un ácido resínico: DRESINATE 731)	

25. En 340 kg de este látex-SBR se mezclan 320 kg de una dispersión acuosa de hollín-ISAF del 7,5 % (30 porcentajes de peso de hollín por 100 porcentajes de peso de caucho). La dispersión de hollín se fabrica de 295 kg de agua, 24 kg de hollín-ISAF, 0,88 kg de un laurilamin-policiclicoléter con 10 etoxi-unidades y 0,12 kg de una celulosa metilica altamente molecular (nombre comercial "MC 20 000 S"). Agitando bien se obtiene una mezcla homogénea y estable de látex-hollín.

30. Esta mezcla homogénea se introduce con fuerte agitación

en un baño de precipitación acuoso, calentado a unos 60 a 95° C, que se había preparado de 31 kg de solución de silicato sódico del 20%, 70 kg de ácido sulfúrico del 10% y 399 kg de agua, precipitándose la mezcla previa de caucho (1ª fase).

5. En la segunda fase se neutraliza la suspensión acuosa de la mezcla previa de caucho.

10. A continuación la cantidad restante de hollín (16 kg correspondientes a 20 porcentajes de peso, con respecto a 100 porcentajes de caucho) se añade agitando a la suspensión compuesta de mezcla previa de caucho y ácido silícico, como suspensión acuosa del 5%, fabricada sin adición de productos de dispersión. (3ª fase).

15. Se obtiene una mezcla básica de caucho, que se separa del agua y se seca moviendo constantemente, hasta obtener un polvo capaz de caer a modo de lluvia.

El peso a granel es de 505 g/l, el tiempo de caída a modo de lluvia es de 17,0 segundos.

Ejemplo 10

20. Como caucho se emplea un copolimerizado de butadieno y estirolo (polímero básico para SBR 1712) en forma de su látex acuoso, obtenido por polimerización de emulsiones. El caucho y su látex muestran los siguientes datos:

	Viscosidad-Mooney	116
	Defo	1750/45
25.	Contenido de gel	2 %
	Contenido de estirolo	23,5 %
	Contenido de unidades-1,2-trans	20 %
	Contenido de unidades-1,4-trans	72 %
	Contenido de unidades-1,4	8 %
30.	Contenido de substancia sólida del látex	24,6 %

Emulgador

(Mezcla de sales alcalinas de ácidos resínicos y grasos)

5. A 285 kg de este látex-SBR se añaden agitando 467 kg de una dispersión acuosa de hollín del 7,5 %, correspondiente a 50 porcentajes de peso de hollín por 100 porcentajes de peso de caucho. La dispersión de hollín se fabrica de 488 kg de agua, 45 kg de hollín-ISAF, 0,90 kg de laurilamin-poligliciléter con 12 etoxi-unidades y 0,2 kg de un poliscrilato
10. sódico altamente molecular de la firma Röhm (denominación del producto "Flex 5367 F". Del látex y la dispersión de hollín se produce una mezcla estable y homogénea, que se añade agitando a un baño acuoso de precipitación calentado a unos 60 a 95°C. El baño de precipitación se compone de 400 kg de agua, 60 kg de ácido sulfúrico del 10% y 26,9 kg de solución de silicato sódico del 26%. La mezcla previa de caucho se precipita en partículas finas (1ª fase).
- 15.

La suspensión de la mezcla previa se neutraliza en la segunda fase con ayuda de lejía de sosa del 10%.

20. Después el resto de la cantidad de hollín-ISAF de 14 kg (20 porcentajes de peso de hollín por 100 porcentajes de peso de caucho) se añade agitando a la suspensión acuosa - compuesta de la mezcla previa de caucho y el ácido silícico precipitado, como suspensión del 5% en agua, fabricada sin
25. adición de emulgadores o sustancias de acción superficial. (3ª fase).

Después de la separación del agua y el secado bajo constante movimiento se obtiene una mezcla básica de caucho pulverulenta, capaz de caer a modo de lluvia.

30. El peso a granel es de 484 g/l, el tiempo de caída a mo-

do de lluvia se midió con 18,2 segundos.

Ejemplo 11

Como caucho se emplea un copolimerizado de etileno, propileno y etilidennorbornas en forma de su solución del 10% en hexano.

5.

El caucho presentaba los siguientes datos:

Viscosidad-Mooney (ML ₄)	110
Defo	1275/30
Contenido de gel	2 %
Número de combinación doble	8/1000 átomos-C Etilidennorbornas
Contenido de propileno	45%

10.

400 kg de esta solución de caucho se dispersan en 380 kg de agua con un valor-pH de 11,5, con ayuda de una máquina de emulsiónamiento del tipo "Supraton 455 D" en presencia de 2,397 kg de oleato de potasio, 0,16 kg de un poliacrilato de la firma Röhm (denominación del producto "Plex 5367 F") y 0,32 kg de una celulosa metilica altamente molecular de la firma Wolff Walsrode AG (nombre comercial "MC 20 000 S". El valor-pH se ajusta mediante adición de lejía de sosa.

15.

20.

En la emulsión estable y acuosa de la solución de caucho se introducen 15,44 kg de solución de silicato sódico del 26% y 240 kg de una suspensión de hollín acuosa, que contiene 13-kg de hollín-FEF -correspondiente a 30 porcentajes de peso por 100 porcentajes de peso de caucho. La mezcla estable se pone en un baño acuoso de precipitación compuesto de 478 kg de agua y 22 kg de ácido sulfúrico del 10%, calentado a unos 90° C. Mientras que se destila el hexano, se precipita la mezcla previa de caucho en partículas finas (1ª fase).

25.

30.

Después de la desgasificación del hexano se añaden agitando 400 g de leirilamin-poliglicoléter, y el valor-pH de la

suspensión de la mezcla previa se ajusta a 6,5 a 80 hasta 90°C por edición de lejía de sosa (2ª fase).

5. Después de la modificación del valor-pH se vuelven a añadir agitando otros 7 kg de hollín-FEF, correspondiente a 20 porcentajes de peso de hollín por 100 porcentajes de peso de caucho, como suspensión en 150 kg de agua (3ª fase).

10. La mezcla básica de caucho precipitada en partículas finas se separa del agua y se seca después moviendo constantemente. Se obtiene una mezcla básica de caucho pulverulenta y capaz de caer a modo de lluvia.

Ejemplo 12 (Ejemplo de comparación 5)

Se repite el ejemplo 11 con las siguientes variaciones:

15. a) El hollín-FEF, en total 50 porcentajes de peso por 100 porcentajes de peso de caucho, no se añade de forma escalonada a la emulsión acuosa de la solución de caucho, como en el ejemplo 11, sino de inmediato cuantitativamente.

20. b) solamente después de la precipitación de toda la cantidad de mezcla básica de caucho, que contiene el hollín, se ajusta el valor-pH de la suspensión acuosa del producto de precipitación a 6,6, por edición de lejía de sosa.

25. La mezcla básica de caucho pulverulenta según el ejemplo 11 (procedimiento según la invención) posee un mayor peso a granel y mejores características de caída a modo de lluvia que la mezcla básica pulverulenta según el ejemplo 12 (comárese la tabla 5).

Tabla 5

Mezcla básica de caucho	Prueba de caída a modo de lluvia seg.	Peso a granel g/l
30. <u>Ejemplo 11</u>	22,6	347

Ejemplo 12

27,6⁺

298

‡ solo cae a modo de lluvia después del choque del vaso de ensayo.

Ejemplo 13

5. Como caucho se emplea un polibutadieno como solución del 12.4 % en hexano obtenido por polimerización adiabática de butadieno en presencia de n-litio butílico. El caucho presenta los siguientes datos analíticos:
- | | |
|--------------------------------------------|---------|
| Viscosidad-Mooney (ML ₄) | 74 |
| 10. Defo | 1025/33 |
| Contenido de partes-1,4-trans | 39 % |
| Contenido de partes-1,4-cis | 27 % |
| Contenido de grupos vinílicos (partes-1,2) | 34 % |
| Viscosidad de la solución a 20° C | 885 cP |
15. 289 kg de esta solución de butadieno se dispergan en 285 kg de agua con ayuda de una máquina de emulsiónamiento del tipo "Supraton 455 D" en presencia de 0,866 kg de cloruro de cetil-trimetil-amonio. El valor-pH de la emulsión se ajusta a 3,5.
20. A la emulsión estable de la solución de caucho se añaden agitando 500 kg de una dispersión de 50 kg de ácido silícico altamente activo de la firma Degussa (nombre comercial "Ultra-sil VN 3")- correspondiente a 47 porcentajes de peso de ácido silícico por 100 porcentajes de peso de caucho - en agua, que
25. contiene 0,5 kg de cloruro de cetil-trimetil-amonio.
- La mezcla estable y homogénea de la emulsión acuosa de la solución de caucho y la dispersión acuosa del ácido silícico se pone agitando en un baño de precipitación acuoso de 300 kg de agua y 15 kg de solución de silicato sódico del 26 %, calentado a unos 90° C (contenido de SiO₂ = 3,9 kg). Mientras que
- 30.

se destila el hexano, se precipita la mezcla previa de caucho, que contiene ácido silícico, en partículas finas (1ª fase).

Después de la desgasificación del hexano se ajusta el valor-pH de la suspensión acuosa de la mezcla previa de caucho a 6,8 (2ª fase).

5.

Agitando se vuelven a añadir 250 kg de una suspensión de ácido silícico, que consta de 225 kg de agua y 25 kg de "Ultra sil VN 3", correspondiente a 23 porcentajes de peso de ácido silícico por 100 porcentajes de peso de caucho (3ª fase).

10.

La así obtenida mezcla básica de caucho se separa del agua y se seca a continuación moviendo constantemente. Se obtiene una mezcla básica de caucho pulverulenta, capaz de caer a modo de lluvia.

Ejemplo 14 (Ejemplo de comparación 6)

15.

Se repite el ejemplo 13 con las siguientes variaciones:

a) El ácido silícico, 70 porcentajes de peso por 100 porcentajes de peso de caucho, no se añade de forma escalonada a la emulsión acuosa de la solución de caucho, como en el ejemplo 16, sino de inmediato cuantitativamente.;

20.

b) no se añade vidrio soluble;

c) solamente después de la precipitación de la mezcla básica de caucho, que contiene todo el ácido silícico, se ajusta el valor-pH de la suspensión acuosa del producto de precipitación a 6,8.

25.

La mezcla básica de caucho clara y pulverulenta según el ejemplo 13 (procedimiento según la invención) posee un mayor peso a granel y mejores cualidades de caída a modo de lluvia que la mezcla básica según el ejemplo 14 (compárese la tabla 6)

30.

Tabla 6

Mezcla básica de caucho	Prueba de caída a modo de lluvia seg.	Peso a gra- nel g/l
Ejemplo 13	17,8	455
5. Ejemplo 14	25,0	386

Ejemplo 15

10. a) Como caucho se emplea un polibutadieno como solución del 10% en hexano, obtenido por polimerización adiabática de butadieno en presencia de n-litio butílico. El caucho presenta los siguientes datos analíticos:

Viscosidad-Mooney (ML ₄)	78
Defo	755/31
Contenido de gel	2 %
Contenido de partes-1,4-trans	41 %
15. Contenido de partes-1,4-cis	25 %
Contenido de grupos vinílicos (partes-1,2)	34 %

b) Como sustancia de relleno se utiliza entre otras un hollín-HAF, que contiene aceite de plastificante. Se fabrica de la siguiente forma:

20. Una mezcladora-Henschel con un volumen de 30 l se llena a 20 hasta 50° C de temperatura de pared con 3 kg de hollín-HAF. Después de la puesta en marcha del rotor con un número de revoluciones de 1600 r.p.m., se inyectan en el plazo de 3 minutos 1.764 kg de aceite de plastificante (nombre comercial "Naftolen MV"), que antes se había calentado a 60 hasta 80° C, a través de una abertura de entrada provista de finas perforaciones. Terminada la adición de -

25. plastificante se deje el rotor durante otros

30.

- dos minutos en marcha, para completar la distribución. Después de un tiempo de mezcla total de 5 minutos se obtiene la mezcla de hollín- aceite de plastificante, en la distribución fina propia del hollín, sin perjuicio para la capacidad de caer a modo de lluvia y sin ninguna tendencia a aglutinarse.
5. c) Para la fabricación de una dispersión acuosa del hollín-HAF, que contiene aceite de plastificante, antes descrito, se dispersan 50,4 kg de un hollín-HAF con aceite de plastificante durante 30 minutos en 200,5 kg de agua, con ayuda de una máquina de emulsiónamiento del tipo "Supraton 455 D", con teniendo el agua 1,5 kg de laurilamin-poliglicoléter con 12 etoxi-unidades y 1 kg de lejía de sosa del 10 %. Se obtiene una dispersión de hollín en agua estable, del 20 %, que contiene aceite de plastificante.
10. d) La solución de caucho descrita bajo a) se transforma de la siguiente manera en una emulsión estable y acuosa:
20. 372,5 kg de la solución de polibutadieno descrita bajo a) se emulgan en 370 kg de agua con ayuda de una máquina de emulsiónamiento del tipo "Supraton 455 D", en presencia de 2,235 kg de laurilamin-poliglicoléter con 12 etoxi-unidades. El valor-pH se ajusta mediante adición de lejía de sosa a 11,5. Se obtiene una emulsión estable, muy fluida.
25. e) La emulsión acuosa, estable -realizada según d) - de la solución de caucho (744,7 kg) se mezcla agitando simplemente con 150 kg de la dispersión acuosa del hollín-HAF, contiene aceite de plastificante, obtenida según c).
- 30.

La mezcla contiene 50 porcentajes de peso de hollín y 30 porcentajes de peso de aceite de plastificante por 100 porcentajes de peso de caucho. A esta mezcla estable y homogénea se añaden además 7,75 kg una solución de silicato sódico del 26%,

5. cuyo porcentaje de SiO_2 es de 2,02 kg.

La estable mezcla acuosa de la emulsión de la solución de caucho, la dispersión del hollín con aceite de plastificante y del silicato sódico se añade agitando a un baño de precipitación acuoso, que tiene una temperatura de 90° C aproximadamente

10. y contiene tanto ácido sulfúrico, que el valor-pH queda entre 1,5 y 2,0. Mientras que el disolvente destila hexano, se precipita la mezcla previa de caucho, que contiene aceite de plastificante y hollín, en partículas finas, Durante todo el proceso de precipitación el valor-pH de la fase acuosa se man-

15. tiene entre 1,5 y 2,5 (fase 1ª).

Terminada la precipitación de la mezcla previa se ajusta el valor-pH con una temperatura de precipitación de 90° C a 6,5 hasta 7,0, mediante adición de lejía de sosa. El ácido silícico llegado a la preparación a través de la solución de vidrio soluble, se condensa en ácido silícico, insoluble en agua -

20. (fase 2ª).

A la suspensión acuosa de la mezcla previa de caucho, que contiene aceite de plastificante y hollín, y del ácido silícico precipitado, se añade una suspensión de 11,2 kg de hollín-HAF en 120 kg de agua (fase 3ª).

25.

A continuación la mezcla básica de caucho terminada se separa del agua y se seca moviendo constantemente. Se obtiene una mezcla básica de caucho pulverulenta, con buena capacidad de caer a modo de lluvia, que contiene aceite de plastificante y hollín.

30.

Ejemplo 16 (Ejemplo de comparación 7)

Se repite el ejemplo 15 con las siguientes variaciones:

5. a) El hollín-HAF, en total 80 porcentajes de peso por 100 porcentajes, de peso de caucho, no se añade en dos partes a la emulsión de la solución de caucho, sino de inmediato cuantitativamente. Se procede de forma que el hollín sin aceite de plastificante y el hollín con aceite de plastificante se disperguen juntos en el agua;
10. b) no se añade vidrio soluble;
- c) la neutralización se realiza después de la precipitación de toda la mezcla básica de caucho.

15. La mezcla básica de caucho pulverulenta, que contiene aceite de plastificante y hollín, según el ejemplo 15 (procedimiento según la invención) posee mayores pesos a granel y mejores cualidades de caída a modo de lluvia que la mezcla en polvo según el ejemplo 16 (compárese la tabla 7).

Tabla 7

Mezcla básica de caucho	Prueba de caída a modo de lluvia seg.	Peso a granel g/l
20. <u>Ejemplo 15</u>	31,6	370
<u>Ejemplo 16</u>	El producto solamente cae a modo de lluvia después del choque del aparato de ensayo.	

25. Ejemplo 17

Como caucho se emplea un copolimerizado como solución en hexano del 20%, fabricado por polimerización de solución del butadieno y estirolo en presencia de n-litio butílico como catalizador. El copolimerizado presenta los siguientes datos analíticos:

30.

	Viscosidad-Mooney (ML ₄)	76
	Contenido de estírol	20 %
	Contenido de butadieno	80 %
	Contenido de gel	2 %
5.	Partes-1,4-trans	37 %
	Partes-1,4-cis	34 %
	Grupos vinílicos (Partes-1,2)	9 %
	Contenido de estírol de bloque	3,2 %
	Viscosidad de solución	22 000 cP

10. 200 kg de esta solución de caucho se emulgan en 225 kg de agua con ayuda de una máquina de emulsiónamiento del tipo "Supreton 455 D" en presencia de 2,4 kg de un laurilaminopoliglicoléter con 12 etoxi-unidades, 0,16 kg de un poliacrilato sódico de la firma Röhm (denominación del producto (Plex 5367)F") y 0,32 kg de una celulosa metilica de la firma Wolff Walsrode AG (nombre comercial "MC 20 000 S"). El valor-pH se ajusta a 11,5 por edición de lejía de sosa.

15. Esta emulsión estable y acuosa de la solución de caucho se mezcla agitando simplemente con 400 kg de una suspensión de hollín-ISAF, que consta de 20 kg de hollín-ISAF, correspondiente a 50 porcentajes de peso de hollín por 100 porcentajes peso de caucho, y 380 kg de agua.

20. La acuosa mezcla estable y homogénea de la emulsión de la solución de caucho y la suspensión de hollín, se pone agitando en un baño de precipitación acuoso, que se compone de una mezcla de 250 kg de agua, 34 kg de ácido sulfúrico del 10 % y 800 g de solución de silicato sódico del 26%. Mientras que el disolvente destila hexano, se precipite la mezcla previa de caucho, que contiene hollín, en partículas finas. El valor-pH de la fase acuosa se mantiene durante el -
- 25.
- 30.

proceso de precipitación entre 1,5 y 2,5 (1ª fase).

Terminando el proceso de precipitación y de afinación del hexano, se ajusta el valor-pH de la fase acuosa a 6,5 - hasta 7, por adición de lejía de sosa (2ª fase).

5. Ahora se añaden a la suspensión acuosa de la mezcla previa de caucho, que contiene hollín, otros 280 kg de una suspensión acuosa de hollín-ISAF, que contiene 14 kg de hollín-ISAF, correspondiente a 35 porcentajes de peso de hollín por 100 porcentajes de peso de caucho (3ª fase).

10. La mezcla básica de caucho acabada después de esta fase del procedimiento se separa del agua y se seca bajo constante movimiento. Se obtiene una mezcla básica de caucho como polvo capaz de caer a modo de lluvia.

Ejemplo 18 (Ejemplo de comparación 8)

15. Se repite el ejemplo 17 con las siguientes variaciones:
a) Todo el hollín-ISAF, 85 porcentajes de peso por 100 porcentajes de peso de caucho, se introduce agitando en la emulsión acuosa de la solución de caucho, antes de la neutralización y antes de la precipitación, lo
20. cual se hace cuantitativamente y sin fraccionamiento;
b) no se añade vidrio soluble.

25. La mezcla básica de caucho pulverulenta según el ejemplo 17 (procedimiento según la invención) posee un peso a granel claramente más alto y mejores valores del ensayo de caída a modo de lluvia que la mezcla según el ejemplo 18 (compárese la tabla 8).

Table 8

Mezcla básica de caucho	Prueba de caída a modo de lluvia seg.	Peso a granel g/l.
Ejemplo 17	21,2	405

30.

Ejemplo 19

Como caucho se emplea un polioctenamero como solución del 36% en hexano, obtenido por polimerización de abertura anular (reacción de metatesis) de cicloocteno.

5.

El polimerizado presenta los siguientes datos analíticos:

Contenido de gel 1 %

Contenido de partes-trans 65 %

Contenido de partes-cis 35 %

10.

Viscosidad (RSV) 1,5

Viscosidad de la solución aprox. 25 000 cP

150 kg de esta solución de polioctenamero se emulgan en 148,35

kg de agua con ayuda de una máquina de emulsiónamiento del ti

po "Supraton 455 D" en presencia de 0,9 kg de laurilamin-poli

15.

glicoléter, 0,375 kg de un poliacrilato sódico de la firma

Röhm (denominación del producto "Flex 5367 F") y 0,375 kg de

una celulosa metilica altamente molecular de la forma Wolff

Walsrode AG (nombre comercial "MC 20 000 S"). El valor-pH- se

ajusta a 11,5 por adición de lejía de sosa.

20.

1200 kg de tal emulsión acuosa de la solución del poliocten-

amero, que contiene 216 kg de caucho, se mezclan con agita-

ción con 1081,08 kg de una dispersión acuosa de hollín-HAF,

que contiene 1,08 kg de laurilamin-poliglicoléter, correspon-

diente a 50 porcentajes de peso de hollín por 100 porcentajes

25.

de peso de polioctenamero. A la mezcla estable se añaden agi-

tando 20 kg de una solución de silicato sódico del 26% (conte

nido de $\text{SiO}_2 = 5,2 \text{ kg} = 2,4$ porcentajes de peso con respecto

al caucho).

30.

La acuosa mezcla estable y homogénea de la emulsión de la

solución del polioctenamero, de la dispersión de hollín y de

la solución de silicato sódico se mezcla agitando con un baño de precipitación acuoso, calentado a 90° C, cuyo valor-pH se mantiene con ayuda de ácido sulfúrico constantemente entre 1,5 y 2,5. Mientras que el disolvente destila hexano, se precipita en partículas finas la mezcla previa de caucho, que contiene hollín (1ª fase).

Terminado el proceso de precipitación se ajusta el valor-pH del baño de precipitación acuoso a 7,0 por adición de lejía de sosa (2ª fase).

A la suspensión acuosa de la mezcla previa de caucho de partículas finas y el ácido silícico precipitado, se añaden agitando otros 20 porcentajes de peso de hollín por 100 porcentajes de peso de polioctenamero en forma de 432 kg de una suspensión acuosa de hollín-HAF, que contiene 43,2 kg de hollín-HAF (3ª Fase).

A continuación la mezcla básica de caucho terminada se separa del agua y se seca moviendo constantemente. Se obtiene una mezcla básica de caucho pulverulenta, que cae bien a modo de lluvia.

Ejemplo 20 (Ejemplo de comparación 9)

Se repite el ejemplo 19 con las siguientes variaciones:

a) las 70 partes de la totalidad de hollín-HAF se añaden cuantitativamente a la emulsión de la de la solución de caucho;

b) la neutralización de la preparación se realiza después de la precipitación cuantitativa de la mezcla básica de caucho, que contiene todo el hollín.

La mezcla básica de caucho pulverulenta según el ejemplo 19 (procedimiento según la invención) posee frente al producto según el ejemplo 20 no solo un mayor peso a granel, sino

también unas cualidades de caída a modo de lluvia claramente mejoradas (comárese la tabla 9).

Tabla 9

Mezcla básica de caucho	Prueba de caída a modo de lluvia seg.	Peso a granel g/l
Ejemplo 19	15,8	465
Ejemplo 20	no cae uniformemente, sino por impulsos. Tiempos no reproducibles.	370

Ejemplo 21

Como caucho se emplea un cis-1,4-polibutadieno (nombre comercial "BUNA^R CB 10") en forma de su solución del 12% en hexano obtenida después de la polimerización, fabricado por polimerización de "Ziegler" de butadieno en benzol. El cis-1,4-polibutadieno presenta los siguientes datos analíticos:

15.	Viscosidad-Mooney (ML ₄)	47
	Defo	700/36
	Contenido de gel	2%
	Contenido de partes-cis-1,4	97 %
	Contenido de partes-1,4-trans	2 %
20.	Contenido de partes-1,2	1 %
	Viscosidad de la solución	2500 cP

200 kg de esta solución de polibutadieno se emulgan con ayuda de una máquina de emulsiónamiento del tipo "Supraton 455 D" en 198 kg de agua, que contiene 1,2 kg de oleato de potasio y 0,8 kg de un poliacrilato sódico de la firma Röhm (denominación del producto "Plex 5367 F". El valor-pH de la emulsión se ajusta a 11,5 por adición de lejía de sosa. La emulsión es estable y puede mezclarse con agua en cualquier relación.

25.
30. 200 kg de la estable emulsión acuosa de la solución de cis-1,4-polibutadieno se mezclen agitando simplemente con 292,2kg

de una dispersión acuosa de hollín-ISAF, que se prepara mediante dispersión de 15,6 kg de hollín-ISAF en 294,3 kg de agua, en presencia de 0,465 kg de laurilamin-poliglicoléter, - 0,0783 kg de poliacrilato sódico de la firma Röhm (denominación del producto "Plex 5367 F") y 0,0783 kg de celulosa metálica de la firma Wolff Walsrode AG (nombre comercial "MC 20 000 S").

5. La mezcla de emulsión y dispersión de hollín, que contiene 65 porcentajes de peso de hollín por 100 porcentajes de peso de caucho, se añade a un baño de precipitación acuoso, que se compone de una mezcla de 137,3 kg de agua, 20 kg de ácido sulfúrico del 10% y 9,23 kg de una solución de vidrio soluble del 26%, calentada a 90° C. Mientras que el disolvente destila - benzol, se precipita la mezcla previa de caucho en forma de partículas finas (1ª fase).

10. Terminada la precipitación de la mezcla previa de caucho se ajusta su suspensión ácida y acuosa por adición de lejía de sosa a un valor-pH de 6,9 (2ª fase).

15. Después de la neutralización se añaden mediante agitación otros 96 kg de una suspensión de hollín-ISAF del 50%, correspondiente a 20 porcentajes de peso de hollín por 100 porcentajes de peso de caucho (3ª fase).

20. Resulta una mezcla básica de caucho de partículas muy finas, que se separa del agua por medio de decantación y se seca en un secador de plato bajo constante movimiento. Se obtiene una mezcla básica de cis-1,4-polibutadieno pulverulenta y capaz de caer a modo de lluvia. El peso a granel es de 417 g/l. La velocidad de caída a modo de lluvia se midió con 18,4 segundos.

25. Ejemplo 22

30.

Como caucho se emplea un polimerizado de emulsión de butadieno y estirolo en forma de su látex acuoso. El caucho y su látex presentan los siguientes datos:

	Viscosidad-Mooney (ML ₄)	116
	Defo	1750/45
5.	Contenido de gel	2 %
	Contenido de estirolo	23,5 %
	Contenido de partes-1,2-trans	20 %
	Contenido de partes 1,4-trans	72 %
	Contenido de partes-1,4-cis	8 %
10.	Substancia sólida del látex	24,6 %
	Emulgador	
	(Mezcla de sales alcalinas de ácidos resínicos y grasos)	

15. A 280 kg de un látex-SBR del 25 % de la calidad anterior se añaden mediante agitación 700 kg de una dispersión acuosa de hollín, compuesta de 640,5 kg de agua, 35 kg de hollín-ISAF (50 pphr), 7 kg de una solución de laurilaminpoliglicoléter del 10 % y 17,5 kg de una solución de poliacrilato sódico del 1%. Del látex-SBR y la dispersión de hollín se produce una estable mezcla homogénea, que se introduce agitando en un baño de precipitación acuoso, calentado a 80 hasta 90° C aproximadamente. El baño de precipitación se compone de 928 kg de agua, 45 kg de ácido sulfúrico del 10% y 13,5 kg de solución de silicato sódico del 26% (5 pphr SiO₂). La mezcla básica del caucho se precipita en partículas finas (1ª fase).

25. En la segunda fase se neutraliza la suspensión acuosa de la mezcla previa con lejía de sosa del 10% (pH 6,8) y se añade a continuación a la cantidad de 9,7 kg de una solución de alumbre del 10% (alumbre = $K_2Al_2(SO_4)_4 \times 24 H_2O$).

30. En la tercera fase se añaden mediante agitación 280 kg de

una suspensión acuosa de hollín-ISAF del 5% (correspondiente a 20 pphr de hollín-ISAF) a la suspensión acuosa de mezcla previa de caucho de partículas finas y silicato de aluminio.

5. A continuación se separa la mezcla básica de caucho del agua y se seca moviendo constantemente. Se obtiene una mezcla básica de SBR pulverulenta, capaz de caer a modo de lluvia, cuyo peso a granel es de 487 g/l. De la prueba de caída a modo de lluvia resultó una velocidad de 14,2 segundos.

10. Ejemplo 23

Como caucho se emplea un cis-1,4-polisopreno en forma de su solución en hexano, obtenido por polimerización de "Ziegler".

El caucho y su solución presentan los siguientes datos:

15.	Viscosidad-Mooney (ML ₄)	76
	Defo	1260/25
	Contenido de gel	21 %
	Contenido de unidades-1,4-cis	96 %
	Contenido de unidades-3,4	3 %
20.	Disolvente	hexano
	Substancias sólidas de la solución	9 %
	Viscosidad de la solución	1400 cp

700 kg de esta solución de cis-1,4-poliisopreno del 9% se dispergan en 695 kg de agua con un valor-pH de 11,5, con ayuda de una máquina de emulsionamiento, en presencia de -

25. 4,2 kg de laurilaminpoliglicoléter, 0,28 kg de poliacrilato sódico de la firma Röhm (denominación del producto "Plex - 5367 F") y 0,56 kg de una celulosa metálica de la firma -

30. Wolff AG (nombre comercial "MC 20 000 S"). A la emulsión estable de la solución de caucho se añaden mediante agitación

12,1 kg de una solución de silicato sódico del 26% (contenido de $\text{SiO}_2 = 5$ pphr) y 629.65 kg de una dispersión acuosa de hollín, que contiene 31,5 kg de hollín-ISAF (correspondiente a 50 pphr) y 3,15 kg de laurilaminopoliglicoléter.

5. La mezcla estable que ha resultado se pone en un baño acuoso de precipitación, que consta de una mezcla de 465 kg de agua y 35,2 kg de ácido sulfúrico del 10%, calentada a 70 a 80° C. Mientras que se destila el hexano, se precipita la mezcla previa de caucho, que contiene hollín, en partículas finas (1ª fase).

10. El valor-pH de la suspensión acuosa de la mezcla previa se ajusta a 6,5 por adición de lejía de sosa. A continuación se añaden agitando 167 kg de una solución acuosa de sulfato de aluminio ($\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3 \times 18 \text{H}_2\text{O}$). La temperatura es de 80 a 90° C (2ª fase).

15. En la tercera fase se añaden a unos 90 a 95° C 252 kg de una suspensión de hollín-ISAF del 5% (20 pphr de hollín).

20. La mezcla básica de caucho pulverulenta y extraordinariamente fina, que se obtiene después del proceso de precipitación de tres fases, se separa del agua y se seca moviendo constantemente. Se consigue una mezcla básica de cis-1,4-poliisopreno pulverulenta y capaz de caer a modo de lluvia. En la prueba de caída a modo de lluvia se averiguan - 24,8 segundos. El peso a granel es de 300 g/l.

25. Ejemplo 24

Como caucho se emplea un tipo-EPDM, que se puede caracterizar por medio de los siguientes datos:

30. Viscosidad-Mooney	88
Defo	1225/37
Contenido de gel	< 2 %

Componentes térmicos	etilidennorbomas
C=C/1000 C	13 - 14
Contenido de propileno	48 %
Contenido de etileno	52 %
5. Disolvente	hexano
Substancias sólidas de la solución	10 %
Viscosidad de la solución	460 cP

10. 600 kg de esta solución-EPDM se transforman con ayuda de 600 kg de agua, 3,6 kg de laurilimpoliglicoléter y 0,24 kg de poliacrilato sódico de la firma Röhm (denominación del producto "Plex 5367 F") y en una máquina de emulsiónamiento, en una emulsión estable acuosa. El valor-pH de la emulsión es de 11,5. A la emulsión se añaden mediante agitación 11,5 kg de una solución de silicato sódico del 26 % (5 pphr de SiO₂) y 840,2 kg de una dispersión acuosa de hollín-FEF, fabricada de 42 kg de hollín-FEF y 4,2 kg de una solución de laurilaminpoliglicoléter del 10 %.

20. La mezcla estable y homogénea de la emulsión de caucho y la dispersión de hollín se pone agitando en un baño de precipitación, compuesto de una mezcla de agua (464 kg) y 36 kg de ácido sulfúrico del 10 %. La temperatura del baño de precipitación es de 75 a 85° C. Mientras que la mezcla previa de caucho se precipita en partículas mucho más finas que habitualmente, destila el disolvente hexano (1ª fase).

25. En la segunda fase se ajusta el valor-pH de la suspensión acuosa de la mezcla previa de caucho a temperaturas de 80 a 90° C y añadiendo simultáneamente 167 kg de una solución acuosa del 10 % de sulfato de aluminio (Al₂(SO₄)₃ x 18 H₂O) a 6,5.

30. En la tercera fase se añaden mediante agitación 240 kg

de una suspensión acuosa de hollín-FER del 5%, a temperaturas de 90 a 95° C, formandose la mezcla básica de caucho pulverulenta.

5. La mezcla básica se separa del agua y se seca bajo movimiento constante. Se obtiene la mezcla básica de EPDM como polvo de flúido libre con un peso a granel de 307 g/l. La prueba de caída a modo de lluvia da 24,6 segundos.

Ejemplo 25

10. Como caucho se emplea un tipo-EPDM, que se puede caracterizar por medio de los siguientes datos:

Viscosidad-Mooney	31
Defo	500/24
Contenido de gel	< 2 %
Resistencia en bruto del polímero	50 kg/cm ²
Ter-componentes	etilidennorbomas
C=C/1000 C	8
Contenido de propileno	30 %
Contenido de etileno	70 %
Disolvente	hexano
20. Substancias sólidas de la solución	10 %
Viscosidad de la solución	175 cP

25. 600 kg de esta solución de EPDM se emulgan con ayuda de una máquina de emulsiónamiento en 550 kg de agua, que contiene de productos auxiliares de emulsiónamiento 3,6 kg de oleato de potasio, 0,24 kg de poliacrilato sódico de la firma Röhm (denominación del producto "Plex 5367 F") y 0,48 kg de una celulosa metálica de la firma Wolff AG (Nombre comercial "MC 20 000 S"). La emulsión estable de la solución de caucho posee un valor-pH de 11,5. A esta emulsión acuosa se añaden agitando 11,5 kg de una solución de solicato sódico del 26% (
- 30.

5 pphr de SiO_2) y una dispersión acuosa de hollín-SRF, fabricada de 1201 kg de agua, 66 kg de hollín-SRF, 0,653 kg de laurilaminpoliglicoléter y 0,33 kg de un poliacrilato sódico de la firma Röhm (denominación del producto "Plex 5367 F").

5. La estable mezcla homogénea de la emulsión de solución de caucho y dispersión de hollín se introduce en un baño de precipitación calentado a 75 a 85° C, que consta de una mezcla de 460 kg de agua y 40 kg de ácido sulfúrico del 10 %. Mientras que la mezcla previa de caucho se precipita en partículas finas, destila el disolvente hexano. (fase 1ª).
- 10.

En la segunda fase se ajusta el valor-pH de la suspensión acuosa de la mezcla previa de caucho a 2,3 a 6,5, a temperaturas de 80 a 90° C, a la vez se añaden agitando 33,4 kg de una solución de sulfato de aluminio del 10 % ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18 \text{H}_2\text{O}$).

15. A temperaturas de 90 a 95° C se añaden a continuación en la fase tercera 240 kg de una suspensión de hollín-SRF del 5%.

20. La mezcla básica de EPDM terminada se separa del agua y se seca a 40° C y una presión de 20 torr bajo constante movimiento. Se obtiene un pulvo cuyo peso a granel es de 253 g/l.

La prueba de caída a modo de lluvia da 38,7 segundos.

N O T A

25. Hecha la descripción del presente invento se hace constar que esta solicitud se acoge a la prioridad de la solicitud alemana nº P 2439237.8-44, depositada el 16 de Agosto

de 1.974, y que se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

5. 1.- Procedimiento de fabricación de mezclas básicas de caucho pulvulentas, no pegajosas, capaces de caer a modo de lluvia, que contienen sustancias de relleno y, si es el caso, aceites plastificantes, por mezcla de latices de caucho o emulsiones acuosas de soluciones de caucho, que pueden contener aceite de plastificante, con las dispersiones de sustancias de relleno sólidas, que pueden contener aceite de plastificante, por introducción de estas mezclas en agua, -
10. que contiene productos de precipitación, precipitación de las mezclas básicas de caucho, en su caso bajo destilación simultánea del disolvente de caucho, separación de la mezcla básica de caucho precipitada del agua y secado de la misma bajo movimiento constante, caracterizado porque las latices de caucho o las emulsiones acuosas estables de soluciones de caucho
15. que pueden contener aceite de plastificante, se unen con menos de la cantidad total prevista de sustancias de relleno, que también pueden contener aceite de plastificante, en forma de sus dispersiones acuosas o suspensiones, en mezclas homogéneas y estables y porque estas mezclas estables y homogéneas se llevan a un proceso de precipitación de varios esca-

25. 1) Se mezclan estas mezclas homogéneas y estables con agua que contiene productos de precipitación y vidrio soluble, precipitándose juntos el caucho y la sustancia de relleno como mezcla previa de caucho y destilándose en su caso el disolvente de caucho;

30. 2) Se ajusta la suspensión acuosa de la mezcla previa de caucho obtenida de este modo en presencia de un compuesto que provoca la precipitación inmediata del éci-

do silícico, a un valor-pH de 4,0 hasta 9,0, preferentemente de 6,0 a 8,0.

3) Se mezcla la suspensión de la mezcla previa de caucho así obtenida y de ácido silícico precipitado que el resto de la cantidad total prevista de sustancias de relleno, en forma de una suspensión acuosa.

5.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como latices de caucho se emplean preferentemente copolimerizados de emulsión de butadieno y estírol, así como de butadieno y nitrilo acrílico.

10.

3.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como elastómeros sintéticos se emplean polibutadienos, poliisoprenos, copolimerizados de butadieno y estírol, polímeros de EPM y EPDM fabricados por polimerización de solución, así como polimerizados de abertura anular de cicloolefinas, tanto solos como combinados.

15.

4.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque para la fabricación de las emulsiones acuosas de las soluciones de caucho se emplean tanto emulgadores aniónicos, como emulgadores no ionógenos y cationactivos, los cuales se emplean solos o en combinación con productos auxiliares de emulsión altamente moleculares, tales como los derivados de la celulosa o los poliacrilatos alcalinos.

20.

5.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como sustancias de relleno se utilizan hollines de todos los grados de actividad y/o ácido silícico activo.

25.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las dispersiones de las sustancias de relleno se fabrican en presencia de emulgadores en combinación con

30.

productos auxiliares de emulsionamiento altamente moleculares.

5. 7.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque las dispersiones de hollín se fabrican en presencia de alquilemonoxalquilates como emulgadores en combinación con celulosas metílicas y/o alcali-poliacrilatos.
10. 8.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª. caracterizado porque la fabricación de la mezcla previa de caucho se emplean de 20 a 99 porcentajes de peso, preferentemente de 50 a 90 porcentajes de peso, de la cantidad total de sustancias de relleno.
15. 9.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el vidrio soluble se añade antes de la neutralización de la suspensión acuosa de la mezcla previa de caucho.
20. 10.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 9, caracterizado porque la cantidad de ácido silícico introducida con el vidrio soluble es de 0,01 a 20 porcentajes de peso, preferentemente de 1 a 10 porcentajes de peso, con respecto a la cantidad total de caucho.
25. 11.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque las mezclas estables y homogéneas contienen vidrio soluble.
30. 12.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como producto de precipitación para el ácido silícico se emplean aminas secundarias y terciarias monovalentes y polivalentes, así como sales de amoniocuaternarias.
- 13.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 12, caracterizado porque como aminas mono- y polivalentes se emplean productos de condensación de alquilamines mono- y polivalentes con óxido de etileno y óxido de propileno.
- 14.- Procedimiento, según la reivindicación 13ª, caracte-

rizado porque como alquilaminas se emplean cocosemina, oleilamina, estearilamina, laurilamina o trimetilhexametildiamina.

5. 15.- Procedimiento, según las reivindicaciones 12, 13 y 14, caracterizado porque la cantidad de aminas es de 1 a 50 porcentajes de peso, preferentemente de 5 a 20 porcentajes de peso, con respecto a la cantidad de ácido silícico.

10. 16.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como productos de precipitación para el ácido silícico se emplean sales solubles en agua de aquellos metales, que forman sales difícilmente solubles o insolubles con los silicatos alcalinos.

15. 17.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 16, caracterizado porque como productos de precipitación para el ácido silícico se emplean sales solubles en agua de los metales II.- y III.- del grupo principal así como II.- y VIII.- del grupo secundario del sistema periódico de los elementos.

20. 18.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como productos de precipitación para el ácido silícico se emplean sales de aluminio solubles en agua.

25. 19.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la mezcla básica de caucho pulverulento obtenida es susceptible de ser utilizada para la elaboración en una fase en mezcladores de fluidos y consiguiente extrusión directa, obteniendo mezclas de caucho acabadas y saturadas.

20.- Procedimiento de fabricación de mezclas básicas de caucho pulverulentos, no pegajosas, capaces de caer a modo de lluvia, que contienen sustancias de relleno y si es el caso aceites plastificantes.

30. Según se describe y reivindica en la presente Memoria

que consta de 61 hojas foliadas y mecanografiadas por una so
la cera y de 1 lámina de dibujo.

Madrid, a 14 de Agosto de 1.975

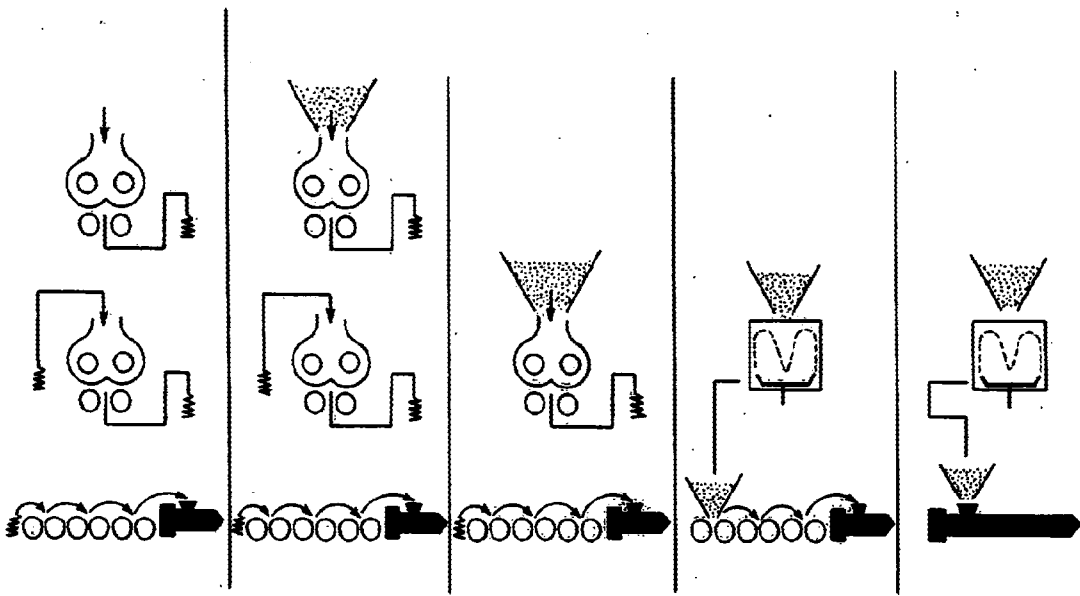
CHEMISCHE WERKE HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT

p.a.

JAIME ISERN

P. P.

~~Recebo: JOSE F. NIETO~~



Madrid, a 8 4 A60. 1975

Firmado: JOSE F. NISIO

~~_____~~
p. p.
JAIME ISERN