

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

19 ES	21 NUMERO	10 A I
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	471.880	
	19-7-78	

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
820.557	29-7-77	ESTADOS UNIDOS

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08L	

64 TITULO DE LA INVENCION
UN PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA TRANSPARENCIA DEL SUERO PRODUCIDO DURANTE LA COPRECIPITACION DE UN PRODUCTO QUIMICO.

71 SOLICITANTE (S)
WYROUGH AND LOSER, INC.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
1008 Whitehead Road Ext. Tranton, New Jersey 08638 - ESTADOS UNIDOS.

72 INVENTOR (ES)
THOMAS JOSEPH LEO y ANDERS HJALMAR JOHANSSON.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

**POOR
QUALITY**

1 estabilizantes y similares. Los procedimientos convencionales
de incorporación de estos ingredientes de la formulación han
hecho uso en general de equipos masticadores como mezclado-
res Banbury o mezcladores abiertos de caucho. Utilizando es-
5 tos procedimientos, o bien los ingredientes se mezclan direc-
tamente con el caucho o el plástico o se agregan durante el
mezclado mezclas madre de estos ingredientes. Estos ingre-
dientes de formulación son necesariamente polvos muy finos
de manera que pueden ser incorporados homogéneamente con un
10 grado mínimo de mezclado.

En forma de polvos secos finamente divididos, estos in-
gredientes de formulación plantean muchos problemas al fabri-
cante de artículos y al usuario. La molienda en seco produ-
ce nubes de polvo de sustancias reactivas y aumenta la velo-
15 cidad de evaporación de las más volátiles. En forma de polvo
o de vapor, estos productos químicos pulverizados finamente
divididos constituyen un riesgo para la salud de todas las
personas que deben trabajar en una atmósfera contaminada des-
de la operación de molienda en seco hasta la fase de formula-
20 ción del caucho.

Durante todas las manipulaciones mecánicas de estos pro-
ductos químicos pulverizados, por ejemplo durante el embalaje,
transporte, desembalaje, pesada y adición a la vasija mezcla-
25 dora, las nubes de polvo producidas representan un desperdi-
cio de producto químico. Esto conduce a imprecisiones en la
adición de productos que influyen adversamente en la reprodu-
cibilidad de la velocidad de vulcanización y de las propieda-
des físicas del producto de una mezcla a otra. Como la mayo-
ría de estos ingredientes de formulación afectan a las pro-
30 piedades físicas resultantes de las formulaciones vulcaniza-

1 das hasta cierto punto, habitualmente son muy reactivos, ex-
perimentan reacciones de hidrólisis y oxidación y algunos
son indeseablemente delicuescentes. Estas mismas reacciones
5 producen irritaciones oculares y quemaduras químicas sobre
la piel y membranas mucosas de los operarios expuestos a es-
tos polvos y vapores. Además, estas reacciones con agua y
aire representan una pérdida desconocida de actividad que
varía con cada mezcla.

10 Existen además graves problemas en el empleo de produc-
tos químicos pulverizados secos durante la etapa de mezcla-
do. Además de la pérdida de producto en forma de nube de pol-
vo o de vapor durante el mezclado, parte puede caer a través
de los rodillos durante el mezclado en mezclador abierto.
15 Algunos productos químicos vuelven al material de caucho o
plástico seco y acartonado mientras que otros ablandan el
material hasta el punto de que se vuelve pegajoso. Cuando se
utilizan en ciertas combinaciones, algunos productos quími-
cos forman eutécticos de bajo punto de fusión que dan lugar
a mala capacidad de transformación y a reacciones previas.
20 Durante la operación de mezcla aparecen otras dificultades
debido a que estos productos químicos son generalmente sus-
tancias polares que no son fácilmente mojadas por los poli-
meros hidrocarbonados no polares de alto peso molecular y
se aglomeran en partículas grandes en lugar de dispersarse
25 por completo.

30 Estos problemas asociados con la manipulación, mezcla-
do y dispersión adecuada de los productos químicos pulveri-
zados en matrices poliméricas tenaces han plagado las indus-
trias del caucho y de los plásticos desde sus comienzos. Se
han puesto a punto varias técnicas de transformación para

1 aliviar estos problemas, pero todas ellas tienen sus inconvenientes. Se han seguido tres vías principales para producir composiciones sin polvo en las industrias del caucho y de los plásticos, a saber: polvos o pastas aceitados, pastas 5 extruídas y posteriormente secadas que contienen ligantes de látex y mezclas madres de productos químicos seleccionados a temperaturas relativamente bajas del producto, preparadas mediante un proceso de coprecipitación. Los polvos o pastas aceitados, que se encuentran en el mercado para la mayoría de 10 los productos químicos del caucho, son pegajosos, difíciles de manipular, rompen el material cuando se agregan y no son verdaderas dispersiones ya que habitualmente contienen aglomerados. Los preparados en pasta extruída, a no ser que se preparen con polímeros de peso molecular muy bajo o semifluidos, son muy duros y difíciles de dispersar, especialmente 15 en ciclos cortos de mezclado. Estas pastas habitualmente contienen jabones y agentes tensoactivos que evitan su desestabilización durante la preparación, que afectan adversamente a propiedades tales como el hinchamiento en agua del producto final. También contienen los electrolitos y jabones utilizados para preparar el látex. En las patentes estadounidenses 2.640.088 y 3.012.985 se describen productos en pasta seca de este tipo. 20

25 La técnica de preparación de mezclas madres de látex ha estado generalmente limitada a la coprecipitación de un material de carga con un látex, y opcionalmente un plastificante, para uso en el reforzamiento o dilución del material de caucho o plástico. Pueden encontrarse ejemplos de mezclas madres de látex de agentes reforzantes o diluyentes, como 30 negros de humo o sílices, en las patentes estadounidenses

1 2.229.534, 2.964.490, 3.014.005, 3.317.458, 3.356.623,
3.640.940, 3.664.978 y 3.700.620 y en la patente británica
781.152. En todas estas patentes, el material de carga se
5 mezcla con un látex y la mezcla resultante se coagula y este
material de carga se encuentra siempre presente en cantida-
des no superiores a 400 partes por 100 partes de polímero en
el látex.

También se ha sugerido el empleo de mezclas madres de
látex en la coprecipitación de pigmentos y agentes vulcani-
zantes. Utilizando este método, la General Tire & Rubber
10 Company ha preparado predispersiones de azufre (Ko-Blend) y
de disulfuro de tetrametiltiuram (Kure-Blend MT) en caucho,
en las que el producto químico se encuentra en cantidades no
superiores a 100 partes por 100 partes de caucho. En la pa-
15 tente canadiense nº 457.146, se coprecipitan pigmentos con
látex para formar composiciones que contienen menos de alre-
dedor de 70 % en peso de pigmento. En la patente estadouni-
dense nº 1.558.688, la arcilla es coprecipitada con un látex
de caucho para preparar una composición con un 90 % en peso
20 de arcilla.

Ninguno de estos procedimientos de formación de mezclas
madres de látex de la técnica anterior ha resultado completa-
mente satisfactorio. Se ha encontrado que cuando el material
de carga o pigmento es coprecipitado con un látex, el suero
25 que se forma por coagulación no es transparente. La turbidez
del suero es debida a partículas de la carga no coprecipita-
das ni ligadas a ningún polímero y a partículas de polímero
suspendidas. Este suero turbio se ha tirado generalmente, dan-
do lugar a la pérdida de grandes cantidades de material de
30 carga y/o de polímero. Estas pérdidas pueden ser reducidas

1 mediante el uso de auxiliares de coagulación, tales como
colas animales, Swift Colloids, American Cyanamid Magnifloc
573C, duPont Amine 248, y auxiliares de coagulación del tipo
de poliamina catiónica, tales como Nalco 107. En la patente
5 estadounidense nº 3.664.978, se describe un procedimiento pa-
ra la reducción de las pérdidas de producto en forma de parti-
culas finas de elastómero-aceite, elastómero-aceite-negro de
humo o elastómero-negro de humo en el suero de un proceso de
preparación de mezclas madres de látex. El procedimiento pa-
10 tentado consiste en mezclar coagulante y látex adicionales
con la mezcla parcial o totalmente coagulada. En la patente
estadounidense nº 3.700.620 se describe un procedimiento pa-
ra la reducción de las pérdidas del pigmento de sílice en el
suero durante la preparación de una mezcla madre de elastóme-
15 ro-pigmento de sílice. El procedimiento patentado es comple-
jo e implica el uso de un pigmento de sílice húmedo con un
contenido de álcali residual o combinado con un látex elasto-
mérico que contiene grupos hidroxilo, donde el material de car-
ga está presente en el coágulo en una proporción inferior a
20 100 partes por 100 del elastómero. En estos dos procedimien-
tos patentados, las pérdidas de carga o polímero en suero
son reducidas empleando cantidades relativamente grandes de
polímero, para que se combine con las partículas de carga y
las cubra. En Borg y colaboradores, Industrial and Enginee-
25 ring Chemistry, Vol. 38, nº 10, págs. 1013-16, se encuentra
que en la preparación de una mezcla madre de arcilla-látex
que contiene menos del 50 % en peso de arcilla, la reten-
ción de la arcilla por el caucho es aumentada, aunque no se
consigue una retención completa, aumentando el contenido en
30 sólidos de la mezcla de arcilla-látex antes de la coagulación.

1 Ninguno de los métodos sugeridos para reducir las pér-
didas de material de carga o polímero en el suero, que son
el resultado de los procedimientos de formación de mezclas
5 madres de látex de la técnica anterior, es satisfactorio ya
que requieren etapas de transformación adicionales y en el
producto coprecipitado se encuentran cantidades relativamen-
te grandes de polímero. Es conveniente obtener un producto en
el que la concentración de ingrediente de formulación sea lo
mayor posible, primero porque el látex polimérico utilizado
10 para preparar el producto coprecipitado puede no tener la
misma composición que el material de caucho o plástico al que
han de agregarse finalmente los ingredientes y la cantidad
de "impureza" introducida en el material debe mantenerse en
un valor mínimo y en segundo lugar, porque es más económi-
15 co mantener la concentración de polímero lo más baja posible
para reducir el coste del ingrediente de formulación copreci-
pitado para una cantidad dada de ingrediente de formulación
que debe ser agregada al material. La patente estadounidense
nº 1.558.688 describe un procedimiento que utiliza una gran
20 concentración de material de carga, pero se ha encontrado que
ese procedimiento produce un suero turbio.

COMPENDIO DE LA INVENCION

25 Los inconvenientes y limitaciones de la técnica ante-
rior son aliviados mediante esta invención. De acuerdo con
esta invención, los productos químicos de formulación de cau-
chos o plásticos, que no se utilizan para reforzar o diluir
el material de caucho o plástico, son coprecipitados con una
emulsión ligante formadora de película que comprende un lá-
30 tex de un caucho o de un polímero plástico, para formar una
predispersión homogénea del producto químico de formulación

1 en el ligante. Se ha encontrado de la forma más inesperada
que por coagulación de una mezcla de productos químicos de
formulación y emulsión de ligante de acuerdo con el procedi-
miento de esta invención, el suero producido presenta una
5 transparencia óptima y está esencialmente exento de cualquier
producto químico de formulación y ligante. Antes de esta in-
vención, no era posible conseguir una coprecipitación prác-
ticamente completa de todo el producto químico de formula-
ción y de todo el ligante polimérico sin utilizar auxiliares
10 de coagulación o concentraciones excepcionalmente altas de
coagulante. Los productos químicos de formulación predisper-
sados preparados de acuerdo con esta invención y descritos
en esta memoria, pueden ser utilizados para dispersar rápi-
da, uniforme e íntimamente el producto químico de formula-
15 ción en un material de caucho o plástico mediante mezclado
mecánico de la composición de producto químico de formula-
ción predispersado con el material de caucho o plástico.

Con objeto de coprecipitar la mezcla de producto quí-
mico de formulación y emulsión de ligante formador de pelí-
20 cula, de manera que el suero producido por coagulación pre-
sente una transparencia óptima, se ha encontrado inesperada-
mente que la cantidad de ligante que se mezcla con el pro-
ducto químico de formulación debe disminuirse en lugar de
aumentarse como se ha hecho hasta ahora. El producto predis-
25 persado debe c o n t e n e r m á s de alrededor del 80 % del peso
del producto químico de formulación. Las composiciones pre-
dispersadas preparadas de acuerdo con este procedimiento pue-
den contener además aceites de elaboración o extendedores
del caucho o plastificantes químicos, así como antidegradan-
30 tes o estabilizantes para prolongar la duración en almacena-

1 miento del producto.

También se ha encontrado que estos productos químicos de formulación, que pueden ser preparados como productos de reacción insolubles en agua de dos reactivos solubles en
5 agua, pueden ser preparados in situ y coprecipitados con una emulsión de ligantes simultáneamente, de acuerdo con esta invención, mezclando una sal soluble en agua que contiene la porción orgánica del producto químico deseado con la emulsión de ligante formador de película y agregando una cantidad su-
10 ficiente del catión metálico deseado para formar el producto químico deseado y coagular la emulsión de ligante.

Las composiciones químicas predispersadas preparadas de acuerdo con esta invención son partículas friables homogéneas, esencialmente no pegajosas y sin polvo, que pueden
15 ser pesadas con precisión y que pueden ser dispersadas rápida, uniforme e íntimamente en el material de caucho o plástico con el que se mezclan.

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

20 La Figura 1 es un gráfico de la absorbancia del suero en función del porcentaje en peso de óxido de cinc en las composiciones químicas predispersadas.

La Figura 2 es un gráfico de la absorbancia del suero en función del porcentaje en peso de óxido de cinc en las composiciones químicas predispersadas.

25 La Figura 3 es un gráfico de la absorbancia del suero en función del porcentaje en peso de azufre en las composiciones químicas predispersadas.

30 La Figura 4 es un gráfico de la absorbancia del suero en función del porcentaje en peso de azufre en las composiciones químicas predispersadas.

1 La Figura 5 es un gráfico de la absorbancia del suero en función del porcentaje en peso de etilentiourea en las composiciones químicas predispersadas.

5 La Figura 6 es un gráfico de la absorbancia del suero en función del porcentaje en peso de etilentiourea en las composiciones químicas predispersadas.

La Figura 7 es un gráfico de la absorbancia del suero en función del porcentaje en peso de disulfuro de tetrametilium en las composiciones químicas predispersadas.

10 La Figura 8 es un gráfico de la absorbancia del suero en función del porcentaje en peso de azufre en las composiciones químicas predispersadas.

15 La Figura 9 es un gráfico de la absorbancia del suero en función del porcentaje en peso del dietilditiocarbamato de cinc en las composiciones químicas predispersadas.

La Figura 10 es un gráfico de la absorbancia del suero en función del porcentaje en peso del azufre en las composiciones químicas predispersadas.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

20 De acuerdo con esta invención, una mezcla de un producto químico de formulación de cauchos o plásticos y una emulsión de ligante formador de película que comprende un látex de un caucho o de un polímero plástico, y opcionalmente ingredientes como plastificantes, antidegradantes y esta-

25 bilizantes es coprecipitada para formar un producto químico predispersado homogéneo y un suero transparente esencialmente exento de cualquier producto químico de formulación y de partículas poliméricas.

30 Una gran variedad de productos químicos de formulación de cauchos o plásticos son adecuados para uso en esta inven-

1 ción. Los productos químicos adecuados incluyen todos los
productos insolubles en agua utilizados en la formulación
de mezclas de caucho o plásticos, tales como agentes reti-
culantes, agentes vulcanizantes, activantes, acelerantes,
5 antidegradantes, antioxidantes, antiozonizantes, estabili-
zantes frente a los productos químicos y al calor, agentes
vulcanizantes, agentes espumantes, activantes de los agen-
tes espumantes, retardantes, retardantes de la llama, modi-
ficadores de la vulcanización, pigmentos y similares, que
10 generalmente se encuentran en forma de polvo finamente divi-
dido. Son ejemplos de productos químicos de formulación tí-
picos adecuados los agentes reticulantes como azufre, peró-
xido de dicumilo, α, α' -bis(t-butilperoxi)diisopropilbenceno,
dibenzoil-p-quinon-dioxima, paraquinondioxima, 4,4'-ditio-
15 dimorfolina; activantes, tales como óxido de cinc, óxido de
cadmio, óxido de plomo, plomo rojo, litargirio, silicato de
plomo; acelerantes, tales como N,N'-difeniltiourea, dietil-
tiourea, dibutiltiourea, etilentiourea, dimetilditiocarbama-
to de cinc, dietilditiocarbamato de cinc, dibencilditiocar-
20 bamato de cinc, dietilditiocarbamato de telurio, dietilditio-
carbamato de cadmio, dimetilditiocarbamato de cobre, dime-
tilditiocarbamato de plomo, dimetilditiocarbamato de bismu-
to, monosulfuro de tetrametiltiuram, disulfuro de tetrame-
tiltiuram, hexasulfuro de dipentametilentiouuram, N-1-butyl-
25 2-benzotiazilsulfenamida, N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfe-
namida, N-oxidietilen-2-benzotiazilsulfenamida, mercapto-
benzotiazol, benzotiazilsulfuro de cinc, disulfuro de ben-
zotiazilo, sal de di-orto-tolilguanidina de borato de dica-
30 tecol, tetracloro-para-benzoquinona, di-orto-tolilguanidinas;
agentes espumantes, tales como azodicarbonamida, p,p'-oxi-

1 bis(bencenosulfonilhidrazida), dinitrosopentametilentetra-
minas (DNPT); antioxidantes y antiozonizantes, tales como
1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinolina, 2,4-trimetilquinolina,
p-(poli-sulfonilamido)difenilamina, dibutilditiocarbamato de
5 níquel, 4,4'-butiliden-bis(6-ter-butyl-m-cresol), N-fenil-
 β -naftilamina; pigmentos inorgánicos, como dióxido de tita-
nio blanco; retardantes de la llama, como óxido de antimo-
nio, resinas halogenadas y compuestos alifáticos clorados;
estabilizantes, como fosfito de plomo dibásico, ftalato de
10 plomo dibásico, sulfato de plomo tribásico y similares.

Pueden utilizarse en este procedimiento productos quím-
micos de formulación de cauchos y plásticos, fácilmente hi-
drolizados, por coagulación del sistema ligante con iones
metálicos polivalentes como cinc, calcio, magnesio, aluminio
15 y similares, para mantener un pH próximo a la neutralidad
durante la coprecipitación. Cuando el pH no es un factor
crítico, puede utilizarse para coagular la emulsión de li-
gante cualquier ácido mineral como nítrico, sulfúrico, clor-
hídrico, acético y similares.

20 Los productos químicos que han de ser coprecipitados
con el sistema ligante de acuerdo con esta invención pueden
ser agregados a la emulsión de ligante formador de película
directamente como polvo seco finamente dividido o como sus-
pensión acuosa. Las suspensiones acuosas del producto químico
25 pueden ser preparadas por cualquiera de los métodos habi-
tuales, como simple agitación del polvo seco en agua con agi-
tadores, homogeneizadores, mezcladores en conductos, molinos
de pinturas de tres rodillos, molinos coloidales y ultraso-
nidos o mediante molienda en mojado de una torta de filtro
30 del producto químico utilizando un molino de bolas, un

1 Attritor, un mezclador en conducciones o un molino de pintu-
ras de tres rodillos. Si el tamaño de partícula es suficiente-
mente pequeño, es decir, es inferior a unas 250 micras y pre-
feriblemente inferior a unas 50 micras, puede utilizarse di-
5 rectamente la torta de filtro húmeda del producto químico.
Alternativamente, el producto químico puede ser preparado
in situ y coprecipitado con la emulsión de ligante simultá-
neamente, de acuerdo con otra realización de este invento.
Independientemente del método utilizado para preparar el pro-
10 ducto químico finamente dividido para uso en esta invención,
el tamaño de partícula debe ser convenientemente inferior a
250 micras y preferiblemente inferior a 50 micras para garan-
tizar la homogeneidad de la composición química predispersa-
da.

15 Se ha encontrado que no se produce suero transparente
por coprecipitación de altas concentraciones de estos produc-
tos químicos de formulación a no ser que el tamaño de prác-
ticamente la totalidad de las partículas de producto quími-
co sea superior a unas 0,05 micras. Cuanto mayor sea la can-
20 tidad de partículas por debajo de este tamaño, que se aproxi-
ma al tamaño coloidal, mayores son las oportunidades de pro-
ducir por coprecipitación un suero turbio. Por ejemplo, no
se obtiene un suero transparente por coprecipitación de los
materiales muy finamente divididos, de gran superficie espe-
25 cífica, utilizados para reforzar o diluir los materiales de
caucho o plástico, tales como negro de humo, sílice o arcilla
sino que se obtiene un suero turbio. Esto puede ser de-
bido a la incapacidad de una cantidad relativamente pequeña
de polímero para cubrir adecuadamente las superficies de ca-
30 da una de las partículas que presentan estas grandes super-

1 ficias específicas. Estos materiales no están considerados
en esta invención, ya que estos materiales tan finamente di-
vididos se utilizan en grandes cantidades para reforzar o
5 diluir el material de caucho o plástico y generalmente no
pueden prepararse predispersiones que contengan altas con-
centraciones de estos materiales. Cuando se preparan estas
predispersiones, se obtiene un suero turbio. Los productos
químicos adecuados que pueden ser utilizados para preparar
10 predispersiones homogéneas que contienen grandes concentra-
ciones de producto y suero transparente son generalmente los
productos químicos que deben ser agregados en ciertas pro-
porciones críticas, de manera que las condiciones de trans-
formación o propiedades físicas deseadas del producto aca-
bado o manufacturado sean uniformemente reproducibles. Estos
15 productos químicos se agregan en cantidades relativamente
pequeñas, generalmente del orden de 0,1 a 5 % del peso de la
mezcla final, aunque ocasionalmente puede llegar a ser hasta
del 20 % en peso. Pequeñas variaciones en la cantidad, dis-
tribución o dispersión de estos productos químicos en la
20 mezcla final pueden producir graves variaciones en las pro-
piedades de transformación y/o físicas de la mezcla final.
De acuerdo con esta invención, las predispersiones de estos
productos químicos de formulación pueden ser preparadas a
grandes concentraciones de producto químico, lo que inespere-
25 radamente produce un suero esencialmente exento de partícu-
las de producto químico y de polímero por coagulación.

La composición de la emulsión de ligante que contiene
un látex polimérico que se mezcla con el producto químico de
30 formulación no está limitada por el procedimiento de esta
invención sino solamente por la aplicación final del pro-

1 ducto. Sin embargo, es importante que la emulsión de ligante
utilizada para preparar el ligante de esta invención sea ca-
paz de formar una película por evaporación de la misma. Si
5 algo del látex de un polímero que está siendo considerado pa-
ra uso en la emulsión de ligante se coloca en un vidrio de
reloj y se deja evaporar y después de la evaporación forma
una película seca homogénea, entonces el látex polimérico es
adecuado para uso como totalidad o parte de la emulsión de
ligante de esta invención. Sin embargo, si por evaporación el
10 látex forma partículas discretas de polímero seco, ese lá-
tex no es adecuado como único componente de una emulsión de
ligante. Un látex polimérico que no forme película por evapo-
ración todavía puede ser adecuado para uso como uno de los
componentes de la emulsión de ligante si el látex puede ser
15 mezclado con una emulsión de un plastificante para ese polí-
mero que forme una emulsión que forme película por evapora-
ción. Solamente un látex polimérico que, cuando se mezcla
con una emulsión de un plastificante de ese polímero no da una
emulsión formadora de película, es inadecuado para uso en
20 las emulsiones de ligante de esta invención. El polímero pue-
de ser cualquiera de los elastómeros y plásticos que (1) se
encuentran en la naturaleza, tales como caucho natural, (2)
son corrientemente preparados por el procedimiento de poli-
merización en emulsión, incluidos, por ejemplo, polibutadie-
25 no, copolímeros de butadieno y uno o más comonómeros como
estireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo, vinilpiridi-
na o un derivado de esta última y un ácido carboxílico, v.g.
copolímero de estireno-butadieno (SBR), copolímero de acri-
30 nitrilo-butadieno, copolímero de vinilpiridina-estireno-buta-
dieno; polímeros de butadieno sustituido, v.g. policloropre-

1 nos; copolímeros de acetato de vinilo y etileno; poli(cloruro
ro de vinilo); poli(cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno);
poli(cloruro de vinilideno) y copolímero de acrilonitrilo-
5 butadieno-estireno (ABS) y (3) son producidos por un proceso
de polimerización en solución y pueden ser convertidos en
emulsión, habitualmente emulsionando una solución orgánica
del polímero con una solución acuosa de un jabón y después
10 expulsando el disolvente orgánico. Son ejemplos de estos po-
límeros el EPDM, EPR, polietileno oxidado, poliisobutileno,
caucho butílico, poliisopreno y la solución preparada de co-
polímeros de bloque de estireno y butadieno vendidos bajo los
nombres comerciales de Kraton y Solprene Plastomers y mate-
15 riales identificados como cauchos termoplásticos (TPR). El
látex polimérico es preferiblemente estabilizado aniónicamen-
te contra la facilidad de desestabilización con ácidos, io-
nes metálicos polivalentes y soluciones de poliamina catióni-
ca, aunque también pueden emplearse ventajosamente látex
estabilizados catiónicamente.

20 La emulsión de ligante puede contener también anti-
degradantes o estabilizantes para prolongar la duración en
almacenamiento del producto químico predispersado producido
o plastificantes. Los plastificantes adecuados pueden ser
cualquier material empleado para este fin por la industria
25 del caucho y de los plásticos. Son ejemplos de plastificantes
adecuados los aceites aromáticos, nafténicos y parafínicos,
parafinas, ceras, ésteres ftálicos, ésteres de ácidos adípi-
co, azelaico y sebáico, ftalato de di-2-etilhexilo, ftalato
de dioctilo (DOP), fosfato de tricresilo (TCP) y otros fosfa-
30 tos orgánicos y poliésteres de ácidos glicoldicarboxílicos.
Estos plastificantes son preferiblemente emulsionados antes

1 de mezclarlos con el látex, aunque con un equipo adecuado pueden ser emulsionados directamente en el látex.

5 La concentración de plastificante en el ligante es función del peso molecular del polímero empleado, del tamaño de partícula y del peso específico del producto químico que ha de ser dispersado, de la naturaleza del producto químico que ha de ser dispersado, v.g. polar o no polar, y de la aplicación final del material de caucho o plástico en los que se dispersan finalmente los productos de esta invención.

10 En algunas formulaciones no es necesario ningún plastificante y el ligante es esencialmente polímero en su totalidad. Por ejemplo, el producto formado por coprecipitación de un producto químico no polar como el azufre es bastante satisfactorio cuando se prepara con un ligante totalmente polimérico.

15 Las propiedades de una predispersión de óxido de cinc finamente dividido, sin embargo, son mejoradas mediante el uso de aceites extendedores en el sistema ligante, cuyo efecto es reducir el peso molecular promedio del sistema ligante aumentando con ello su capacidad de formar una predispersión homogénea. En lugar de utilizar un plastificante para reducir el peso molecular promedio del ligante, puede emplearse como ligante un polímero con un peso molecular más bajo. El límite superior de la cantidad de plastificante utilizado en el sistema ligante depende del producto químico particular a dispersar. Sin embargo, esta cantidad no debe pasar del 98 % del peso del ligante, ya que concentraciones más altas de plastificante, y por lo tanto concentraciones más bajas de polímero, no comunican suficiente "cuerpo" al sistema ligante, haciendo que se vuelva pegajoso y difícil de manipular. En el límite superior, uno se aproxima a la

20

25

30

1 composición de un producto químico aceitado que no tiene la
forma física ni las características de dispersabilidad del
producto de esta invención. Los expertos en este campo obser-
varán que el sistema ligante debe ser compatible con el ma-
5 terial con el que ha de ser mezclado. La dureza y la visco-
sidad Mooney del ligante también deben ser compatibles con
las del material. Si las diferencias en los valores de las
viscosidades Mooney y de la dureza entre el ligante y el ma-
terial son demasiado grandes, se produce una dispersión in-
10 completa que da lugar a una reducción de las propiedades fi-
sicas del producto final vulcanizado.

Las proporciones relativas de los productos químicos
de formulación y del ligante en las composiciones químicas
predispersadas de esta invención varían dentro de límites
15 relativamente estrechos. Las composiciones químicas predis-
persadas deben estar constituidas por alrededor de 80 a
99,5 % en peso y preferiblemente por alrededor de 85 a 95 %
en peso del producto químico de formulación. Inesperadamente
se ha encontrado que se obtiene un suero de transparencia
20 óptima cuando la concentración del producto químico de for-
mulación es superior al 80 % en peso aproximadamente. La
concentración de producto químico seleccionada para producir
una predispersión homogénea y un suero esencialmente trans-
parente dependerá de la naturaleza física y química del pro-
25 ducto químico particular a dispersar. Por ejemplo, los pro-
ductos químicos con una gran superficie específica y un pe-
queño peso específico requieren una mayor concentración de
ligante que los de superficie específica más pequeña y mayor
30 peso específico. La porción química de la composición puede

1 ser un solo producto químico de formulación o una mezcla de
productos. El contenido total en producto químico, sin em-
bargo, debe ser mantenido dentro de los límites antes esta-
blecidos.

5 Los productos químicos de formulación predispersados
se preparan de acuerdo con el siguiente procedimiento. Ini-
cialmente, el látex polimérico, el producto químico de for-
mulación o la mezcla de productos químicos y cualquier in-
10 grediente opcionalmente incluido que preferiblemente se en-
cuentra en forma de emulsión, son mezclados íntimamente.
Aunque no se ha encontrado que el orden de adición afecte
al producto final, el grado de mezclado es afectado por la
eficacia del aparato mezclador. Puede obtenerse un buen
15 producto químico predispersado simplemente mezclando mecá-
nicamente los ingredientes con un agitador de paletas nor-
mal. Se ha encontrado, sin embargo, que la transparencia
del suero producido depende del grado de mezclado. Es im-
portante que las partículas del producto químico de formu-
20 lación estén íntimamente mezcladas con las partículas de li-
gante en la emulsión de manera que pueda producirse el efec-
to de secuestro gemelo a que nos referiremos más adelante. Si
las partículas de producto químico y ligante no están ínti-
mamente mezcladas, entonces no se producirá por coagulación
un suero esencialmente transparente. Por consiguiente, las
25 partículas de producto químico y ligante deben mezclarse
en cualquiera de los mezcladores íntimos conocidos, tales
como un mezclador Waring, un homogeneizador o similares.
También se ha encontrado que la cantidad de agua en la fase
acuosa del látex polimérico y en la fase acuosa de la emul-
30 sión de plastificante, cuando se emplea, puede no ser ade-

1 cuada para permitir que las partículas de producto químico
sean íntimamente mezcladas con las partículas de ligante,
incluso cuando se utiliza un mezclador íntimo, tal como un
mezclador Waring. El resultado es que el suero producido por
5 coagulación no es esencialmente transparente. Así, puede ser
necesario agregar a la mezcla agua de dilución de manera que
pueda efectuarse un mezclado íntimo de la misma. Sin embargo,
si se agrega demasiada agua y la mezcla se hace demasiado di-
luida, las partículas de producto químico se separarán y se-
10 rán incapaces de entrar en contacto con las partículas de li-
gante, de manera que no se producirá el efecto de barrido do-
ble y el suero obtenido no será transparente. Por lo tanto,
cuando se requiere agua adicional, sólo debe agregarse una
cantidad de agua suficiente para permitir la mezcla íntima de
15 las partículas de producto químico y ligante. Inversamente,
si se encuentra que no se obtiene suero transparente debido a
que la emulsión de ligante está demasiado diluida e incluso
aunque no se haya agregado agua de dilución, puede ser nece-
sario separar algo de la fase acuosa de la emulsión por cual-
20 quier método conocido.

La coagulación de la mezcla íntima se realiza con
agitación, empleando cualquiera de los coagulantes conocidos,
de acuerdo con el tipo de estabilización. Los agentes coagu-
lantes típicos para las emulsiones aniómicamente estabiliza-
25 dos son los ácidos minerales, los ácidos orgánicos fuertes y
los iones metálicos polivalentes. Las emulsiones catiónica-
mente estabilizadas pueden ser coaguladas con aniones grandes
como fosfatos y boratos. Es importante que el coagulante que
se agrega esté íntimamente mezclado con la mezcla íntima de
30 partículas de producto químico y ligante, ya que el coagulan-

1 te no puede desestabilizar las partículas emulsionadas con
las que no se pone en contacto. Además, si no se agrega una
cantidad suficiente de coagulante a la mezcla, ésta no se
5 coagulará completamente. Por lo tanto, para obtener un suero
esencialmente transparente por coagulación, es importante
que se agregue coagulante suficiente para desestabilizar la
totalidad de las partículas de ligante y que se agite sufi-
cientemente durante la adición del coagulante para que cada
10 una de las partículas entre en contacto con aquél. Se ha en-
contrado, además, que la mejora de la transparencia del sue-
ro observada a grandes concentraciones del producto químico
de formulación, descrita más adelante, es relativamente in-
dependiente de la concentración de coagulante. Por lo tanto,
15 a grandes concentraciones de producto químico, no solamente
se necesita menos ligante sino que el coagulante se utiliza
con más eficacia.

El grado de agitación, la dilución de la mezcla, la
naturaleza y el peso molecular del polímero utilizado, la
20 cantidad de plastificante empleada y el tamaño de partícula,
la superficie específica y el peso específico del producto
químico de formulación tienen todos un efecto directo sobre
el tamaño de partícula de la composición química predisper-
sada. Después de la coagulación de la mezcla, el suero se
25 separa físicamente del producto químico predispersado. Se
agrega agua de lavado que después se separa por filtración
o decantación. Finalmente, la composición química predis-
persada se seca por medios adecuados, por ejemplo en una es-
tufa de corriente de aire, por evaporación a vacío parcial
30 y similares.

1 También es posible agregar el producto químico de
formulación a los ingredientes ligantes antes de la coagu-
lación, en forma de tortas de filtración húmedas del producto
químico. El fino tamaño de partícula de las tortas de filtra-
5 ción húmedas proporciona una buena dispersión del producto
químico en la emulsión de ligante cuando se agita suavemen-
te y da lugar a la producción de un producto químico pre-
dispersado excelente. El uso de tortas de filtración húmedas
en este procedimiento elimina la molienda en seco y la mani-
10 pulación de polvos secos finamente divididos y elimina los
consiguientes riesgos para la salud. Si el tamaño de partí-
cula de la torta de filtración húmeda es demasiado grande
para producir una buena dispersión, la torta de filtración
puede ser molida en mojado hasta el tamaño de partícula de-
15 seado. En otra realización de este procedimiento, el produc-
to químico de formulación puede ser preparado in situ y co-
precipitado con la emulsión de ligante simultáneamente, evi-
tándose así la etapa de la torta de filtración húmeda y evi-
tando cualquier problema de tamaño de partícula demasiado
20 grande. Muchos productos químicos de formulación pueden ser
preparados como productos de reacción insolubles en agua
de dos reactivos solubles en agua. Estos productos químicos
pueden ser preparados in situ durante el procedimiento de
coprecipitación de esta invención, mezclando una sal solu-
25 ble en agua que contiene la porción orgánica del producto
químico deseado con la emulsión de ligante y agregando una
cantidad suficiente de una sal soluble en agua que contenga
al catión metálico deseado, formando así el producto quími-
co deseado y coagulando simultáneamente la emulsión. Por
30 ejemplo, puede mezclarse una solución de dimetilditiocar-

1 bamato sódico con un látex polimérico y puede agregarse a la
mezcla una solución de una sal soluble de cinc, como sulfato
de cinc. La cantidad de cinc presente en la mezcla debe ser
suficiente para reaccionar cuantitativamente con el dimetil-
5 ditiocarbamato sódico y formar el producto químico de formu-
lación dimetilditiocarbamato de cinc, coagular la emulsión
de ligante y proporcionar un ligero exceso. Debido a que la
preparación del producto químico de formulación in situ dis-
persa el producto inmediatamente antes de que tenga oportu-
10 nidad de aglomerarse, el tamaño de partícula es considera-
blemente reducido en comparación con el encontrado en una tor-
ta de filtración húmeda y está dentro de los límites de tama-
ño considerados para la práctica de esta invención. Sin em-
bargo, es posible que, en la preparación de ciertos productos
15 químicos, la dispersión y coprecipitación se produzcan tan
rápidamente que el tamaño de partícula sea inferior al desea-
do. Si esto ocurre, el suero producido será turbio. Esto pue-
de remediarse fácilmente de manera que el producto químico
pueda ser coprecipitado de acuerdo con el procedimiento de es-
20 ta invención. Los productos químicos que pueden ser prepara-
dos y predispersados adecuadamente in situ, de acuerdo con
esta invención, son los ditiocarbamatos, como dimetilditio-
carbamato de cinc, dietilditiocarbamato de cinc y dimetildi-
25 tiocarbamato de cobre; los tiazoles, como benzotiazilsulfuro
de cinc y los xantatos, como isobutilxantato de cinc. Tam-
bién se cree que los compuestos como los tiurams y las sulfe-
namidas pueden ser preparados y predispersados in situ por
coordinación del producto químico apropiado y reacciones de
30 coagulación.

1 Uno de los aspectos más notables es el hecho de que el
suero producido por coprecipitación del compuesto químico de
formulación y el ligante en realidad se vuelve más trans-
parente a medida que aumenta la concentración del producto
5 químico, hasta que alcanza un punto de transparencia óptima
dentro del intervalo de aproximadamente 80 a 99,5 % en peso
de producto químico. Antes de esta invención, cualquier pér-
dida debida a la presencia de partículas de material de car-
ga o de ligante en el suero era reducida por la adición de
10 más ligante, no más carga, ya que aparentemente se creía que
no había suficiente ligante para retener todas las partículas
en la mezcla madre. Por lo tanto, ha resultado bastante ines-
perado hallar que la presencia de altas concentraciones de
producto químico en la mezcla de emulsión de ligante da lu-
15 gar a un suero sustancialmente transparente por coagulación.
El suero transparente que se observa se cree que es el resul-
tado de lo que puede denominarse efecto secuestrador gemelo.
El producto químico de formulación secuestra el exceso de par-
tículas de ligante en la emulsión y las partículas de ligan-
20 te secuestran el exceso de producto químico de formulación,
aunque una mayor concentración del mismo. Cuando el producto
químico de formulación está presente a gran concentración, en
realidad funciona como auxiliar de coagulación durante la co-
precipitación, aunque permanece inactivo en cuanto a su fun-
25 ción específica, tal como la de agente vulcanizante, hasta
que es posteriormente tratado el material de caucho o plás-
tico al que se agrega el producto químico predispersado.

30 La transparencia del suero puede ser observada por co-
precipitación de un producto químico de formulación y un li-
gante como se describe aquí y después separación mecánica

1 del suero del producto químico predispersado producido. La
separación mecánica puede realizarse por cualquier medio co-
nocado tal como filtración a través de una rejilla o de un
papel de filtro. Debe tenerse cuidado de seleccionar un me-
5 dio de separación con un tamaño de apertura o poro que sepa-
re con seguridad el producto químico predispersado del suero
y de cualquier partícula libre de producto químico o ligante
presente en el suero. Si el tamaño de apertura es demasiado
pequeño, entonces serán separadas del suero incluso las par-
10 tículas más pequeñas y se observará incorrectamente que éste
es perfectamente transparente. Por otra parte, si el tamaño
de apertura es demasiado grande, entonces no se separarán del
suero las partículas pequeñas de producto químico predisper-
sado y puede observarse incorrectamente un suero turbio. Sin
15 embargo, si se selecciona el tamaño de apertura apropiado,
pueden realizarse medidas precisas de la transparencia del
suero. Después de la separación, puede observarse la trans-
parencia del suero empleando un medio adecuado tal como un
espectrofotómetro para medir la absorbancia. Se ha encontra-
20 do, por ejemplo, que la absorbancia del suero, medida en un
aparato Bausch & Lomb Spectronic 20 a 600 m μ varía desde per-
fectamente transparente a 0,0 hasta turbio o no transparente
a 0,1. Los sueros con unos valores de la absorbancia infe-
riores a 0,04 aproximadamente aparecen sustancialmente trans-
25 parentes a simple vista. A medida que aumenta la absorbancia
por encima de estos valores, el suero sustancialmente trans-
parente se vuelve gradualmente menos transparente hasta que
la absorbancia alcanza un valor de 0,1, en cuyo punto se con-
sidera que el suero no es transparente.

30

Quando se mide la transparencia para diversos sueros

1 resultantes de la coprecipitación de varias mezclas de pro-
ducto químico de formulación y emulsión de ligante a diver-
sas concentraciones de producto químico, se observa que la
transparencia óptima se obtiene dentro de los límites de con-
5 centración de producto químico considerados en esta inven-
ción. El suero es menos transparente a medida que disminuye
la concentración de producto químico. Esto es debido predomi-
nantemente a la presencia de diminutas partículas de li-
gante suspendidas en el suero. A medida que aumenta la con-
10 centración de producto químico por encima del punto óptimo
de transparencia, el suero se vuelve de nuevo menos transpa-
rente, debido predominantemente a la presencia de partícu-
las sin combinar de producto químico suspendidas en el suero.
Los expertos en este campo observarán que, para reducir al
15 mínimo la pérdida de producto químico y de ligante en el sue-
ro y para reducir la contaminación debida a la presencia de
producto químico o de ligante en el suero cuando éste se
tira, la transparencia del suero debe mantenerse práctica-
mente igual al valor óptimo.

20 Otra propiedad inesperada de las composiciones químicas
predispersadas producidas de acuerdo con esta invención es
su facilidad de incorporación a un material de caucho o plás-
tico. Se ha encontrado que, generalmente, a medida que au-
menta la concentración de producto químico en el producto
25 predispersado, el tiempo requerido para la dispersión com-
pleta en un material de caucho o plástico disminuye hasta
que se alcanza un punto dentro de la gama de concentracio-
nes adecuada para obtener una transparencia óptima del sue-
ro, en cuyo punto el tiempo de incorporación comienza a au-
30 mentar. Se esperaba que cuanto más ligante contuviera la

1 predispersión, más similar al material se volvería la predispersión y más rápida sería la incorporación. También se esperaba que cuanto más producto químico contuviera la predispersión, más similar al producto químico en polvo seco se
5 volvería la predispersión y la incorporación se haría más lenta hasta aproximarse a la observada con el polvo seco. Sin embargo, se encontró que el tiempo de incorporación para conseguir la dispersión completa de la composición química predispersada, a concentraciones de producto químico superiores a 80 % en peso aproximadamente, era menor que los tiempos de incorporación de las predispersiones que contenían más
10 ligante o del producto químico pulverizado seco.

 Las composiciones químicas predispersadas preparadas de acuerdo con esta invención se encuentran en forma de partículas friables sin polvo. Este material en partículas se
15 presta a la pesada precisa y es adecuado para uso en los sistemas de medida automática, mezclado mecánico y moldeo por extrusión continua. Además, se eliminan todos los problemas normalmente asociados a la manipulación de estos productos químicos en forma de polvo seco. Debido al excelente cubrimiento de cada partícula de producto químico por el ligante que se obtiene mediante este procedimiento, el producto químico está esencialmente encapsulado y protegido de la humedad y del oxígeno del aire. Por lo tanto, la actividad de
20 los productos químicos sensibles a la humedad y al aire se mantiene durante periodos de tiempo más largos. El cubrimiento por el ligante también elimina el polvo y reduce considerablemente el olor del producto químico. La naturaleza finamente dispersa del producto químico predispersado da lugar
25 a una menor formación de terrones y, por consiguiente, a un uso más eficaz del producto químico. La eliminación del pol-
30

1 vo, la rápida incorporación, la eliminación del goteo en el
mezclador, la precisión de la pesada y la actividad química
asegurada garantizan unas propiedades constantes del vulca-
nizado de un lote a otro.

5 Existen ciertas combinaciones de productos químicos de
formulación para el caucho macizo que, cuando se mezclan en-
tre sí a temperaturas moderadas, forman mezclas eutécticas
de bajo punto de fusión. El calor de mezclado sobre un mez-
clador abierto o en un Banbury es suficiente para producir
10 este eutéctico líquido que tiende a ablandar al ligante e
inhibir la posterior mezcla. Este problema puede ser resuel-
to utilizando una cantidad mayor de ligante. Sin embargo,
se considera conveniente utilizar la menor cantidad posible
de ligante compatible con el mantenimiento de la procesabi-
15 lidad. No es necesario agregar ningún ligante adicional si
se utiliza el proceso de coprecipitación de esta invención
ya que se emplean temperaturas bajas que nunca alcanzan el
punto de fusión del eutéctico.

20 Las elevadas reactividades y los puntos de fusión re-
lativamente bajos de los peróxidos orgánicos hacen bastante
peligroso el mezclado mecánico de grandes cantidades de es-
tos productos químicos con un ligante elastomérico. Un lími-
te práctico superior de la concentración de una predisper-
25 sión de peróxido preparada mecánicamente es alrededor del
40 % en peso. El proceso de coprecipitación aquí descrito
permite la preparación de composiciones que contienen al-
tas concentraciones de peróxido debido a la poca energía y
baja temperatura empleadas. Puede utilizarse el secado ins-
30 tantáneo o a vacío para reducir la historia térmica del pro-
ducto todavía más. Por lo tanto, se pierde poco peróxido

1 por descomposición térmica durante la preparación de esta
predispersión por este método.

5 Los agentes espumantes como azodicarbonamida, p,p'-oxi-
bis(bencenosulfonil-hidrazida) y dinitrosopentametilentetra-
minas son difíciles de mezclar mecánicamente con los ligantes
a grandes concentraciones de producto químico, debido a
sus temperaturas de descomposición relativamente bajas. Sin
embargo, se ha encontrado que pueden coprecipitarse altas
concentraciones de estos agentes espumantes de acuerdo con
10 el procedimiento de esta invención, debido a su pequeña historia
térmica. La historia térmica de cualquier composición
química predispersada preparada de acuerdo con este procedimiento
puede mantenerse en un mínimo absoluto mezclando todos
los ingredientes en frío y secando instantáneamente, a
15 vacío o por congelación el producto predispersado.

Una apreciación más completa de la invención será posible
mediante los siguientes ejemplos específicos y las figuras
que relacionan los productos químicos de formulación
específicos, las composiciones de ligante y los métodos de
20 preparación de las composiciones químicas predispersadas.
En todos estos ejemplos, se empleó una de las tres siguientes
soluciones coagulantes comunes, salvo indicación en contrario.
La solución coagulante de ácido sulfúrico se preparó
diluyendo 22,4 g de ácido sulfúrico concentrado (98 %)
25 con un galón de agua (3,78 litros), la solución coagulante
de sulfato de cinc se preparó disolviendo 64,5 g de heptahidrato
de sulfato de cinc en un galón (3,78 litros) de agua y la
solución coagulante de sulfato magnésico se preparó disolviendo
64,5 g de sales Epsom en un galón (3,78 litros) de agua.
30 Los ejemplos siguientes no se dan para límites

1 tar la invención aquí descrita salvo hasta el grado en que
estas limitaciones hayan sido específicamente establecidas
o hasta el grado en que estas limitaciones aparecen en las
reivindicaciones.

5

EJEMPLO 1

Se prepararon diversas composiciones químicas predis-
persadas que comprendían diferentes concentraciones de pro-
ducto químico y ligante, de acuerdo con los procedimientos
aquí indicados y se observó la transparencia de los sueros
10 producidos por coprecipitación de las mismas.

10

15

Se prepararon siete composiciones químicas predispersa-
das de óxido de cinc (42/21, St. Joe Minerals Corp.) y un
copolímero de estireno y butadieno (SBR tipo 1500, 19,8 %
TS Copolymer Rubber & Chemical Corp.) que contenían 50, 60,
70, 80, 85, 90 y 92 % en peso de óxido de cinc, utilizando
el siguiente procedimiento. Como se admite que la cantidad
de agua utilizada en el proceso afecta directamente a la ca-
lidad del producto e influye en la concentración de sólidos
en suspensión en el suero, la cantidad total de agua utiliza-
da en una serie dada debe mantenerse lo más constante posi-
ble. La cantidad total de agua incluye la fase acuosa del
látex, la fase acuosa de la emulsión de plastificante cuan-
do ésta se emplea, el agua de dilución y cualquier agua uti-
lizada para lavar las paredes del mezclador después de cada
operación.

20

25

30

La cantidad total de agua utilizada en esta serie fue
de 160 ml que era la cantidad requerida para cubrir adecua-
damente las paletas de una mezcladora Waring con una capaci-
dad de un cuartillo (1,13 litros). El agua utilizada para
lavar las paredes del vaso de la mezcladora entre las diver-

1 sas operaciones se mantuvo constante de una mezcla a otra
colocando 50 ml de agua en un frasco de plástico exprimi-
ble y utilizando solamente esta cantidad para una mezcla
5 dada. Es preferible utilizar menos agua desde el punto de
vista técnico y comercial.

 Inicialmente, el agua de dilución se agrega a la mez-
cladora Waring. La cantidad de agua de dilución requerida
es igual a 160 ml menos el volumen de agua que se calcula
que se encuentra en las diversas emulsiones empleadas para
10 preparar una composición química predispersada particular.

 Después se pesa hasta el segundo decimal una cantidad
apropiada del producto químico que ha de ser predispersado
mediante este procedimiento, utilizando una balanza de car-
ga superior Mettler modelo P1210 y se transfiere al vaso de
15 la mezcladora Waring. Alternativamente, el producto quími-
co puede ser pesado directamente en el vaso de la mezclado-
ra. Como el óxido de cinc es polar y es fácilmente mojado
por el agua, la emulsión de ligante puede ser agregada al
vaso de la mezcladora antes de la adición del óxido de cinc.
20 Para los productos químicos hidrófobos no polares que no
se dispersan fácilmente, se ha encontrado ventajoso agregar
el producto químico al agua de dilución, agitar hasta que
el producto se desaglomera y se moja y después agregar la
emulsión de ligante. Si las emulsiones de ligante se agre-
25 gan antes de la adición de los productos químicos hidrófo-
bos, el grado de agitación requerido para producir una mez-
cla homogénea causa la desestabilización mecánica de las
emulsiones de ligante, dando lugar a la formación interme-
30 dia de aglomerados de producto químico unidos entre sí con
ligante mecánicamente precoagulado. Este producto interme-

1 dio no forma una mezcla homogénea con el resto del látex diluido. Pueden agregarse al agua de dilución agentes tensoactivos como jabones de ácidos grasos para facilitar el mojado de los productos químicos hidrófobos.

5 Después de la adición del producto químico al agua de dilución, la mezcla se agita durante un periodo de tiempo dado. Aunque el tiempo de mezclado efectivo es función de la mojabilidad del producto químico, debe mantenerse constante para un producto químico dado en una serie dada de operaciones. Se ha encontrado que en general un periodo de tiempo adecuado es el de 3 minutos. Pueden utilizarse pequeñas cantidades del agua en el frasco exprimible periódicamente durante la agitación para lavar el producto químico de las paredes de la vasija mezcladora.

15 Después de agitar el producto químico hidrófobo y el agua, se agrega al vaso la cantidad apropiada de las emulsiones del constituyente ligante. Debe utilizarse una pequeña cantidad de agua del frasco exprimible para transferir cuantitativamente las emulsiones de ligante al vaso de la mezcladora. La mezcla resultante se agita durante 10 segundos aproximadamente y después se agrega a la mezcla, mientras se continúa agitando, la cantidad apropiada de solución coagulante. Se utilizan diferentes soluciones coagulantes de acuerdo con el producto químico particular que se está dispersando. En este caso, se utiliza la solución coagulante habitual de sulfato de cinc.

20
25
30 La mezcla se agita durante 60 segundos más después de la adición de la solución coagulante. Se utiliza el resto del agua del frasco exprimible para lavar las paredes de la mezcladora y asegurar una coagulación completa.

1 Inmediatamente después de agitar en la mezcladora,
la mezcla se vierte a través de un tamiz de acero inoxidable. Como el tamaño de partícula es cada vez más pequeño y
se aproxima al tamaño de partícula del producto químico no
5 tratado a medida que disminuye la cantidad de ligante utilizada y se hace insuficiente para recubrir adecuadamente y
ligar entre sí las partículas de producto químico, se seleccionó un tamiz con un tamaño de malla aproximadamente igual
al de las partículas más grandes del producto químico prácticamente adecuado para uso comercial, es decir, alrededor
10 de 250 micras o 60 mallas, para separar la composición química predispersada del suero. Generalmente, la falta de transparencia
observada a bajas concentraciones de producto químico en la predispersión es debida predominantemente a la presencia
15 de diminutas partículas suspendidas de polímero en el suero y la falta de transparencia a altas concentraciones de
producto químico es debida predominantemente a las partículas de producto químico no ligado en el suero. Una parte del
suero filtrado se vierte después en un tubo de ensayo especial para uso en un espectrofotómetro Bausch & Lomb Spectronic
20 20. Después se mide la absorbancia del suero a 600 m μ empleando el espectrofotómetro.

25 El procedimiento anterior se repitió para cada una de las siete concentraciones de óxido de cinc y ligante SBR.
Los datos obtenidos se encuentran en la siguiente Tabla I.

30



TABLA I

<u>Porcenta je en pe so de óxi do de cinc</u>	<u>Peso de óxido de cinc (g)</u>	<u>Peso de látex SBR (g)</u>	<u>Agua de dilu- ción (ml)</u>	<u>Coagulan te (ml)</u>	<u>Absorban cia del suero</u>
50	12,5	63,1	110	46,8	0,83
60	15	50,5	120	45	0,39
70	17,5	37,9	130	33,8	0,29
80	20	25,3	140	32,5	0,08
85	21,3	18,9	145	16,7	0,02
90	22,5	12,7	150	12,5	0,80
92	23	10,1	152	9	∞

La Figura 1 es un gráfico que representa estos datos. Puede observarse que el suero producido por coagulación de las mezclas de óxido de cinc y látex SBR era esencialmente transparente y presentaba la transparencia óptima cuando la composición química predispersada contenía alrededor del 85 % en peso de óxido de cinc y alrededor del 15 % en peso de SBR.

EJEMPLO 2

Utilizando el procedimiento indicado en el Ejemplo 1 anterior, se prepararon ocho composiciones químicas predispersadas que contenían 50, 60, 70, 80, 85, 88, 93 y 96 % en peso de óxido de cinc (42/21, St. Joe Minerals Corp.) y un ligante de un copolímero de estireno-butadieno (SBR tipo 1500 Copolymer Rubber & Chemical Corp.) extendido con un aceite de petróleo aromático (Sundex 790, Sun Oil Co.). Para cada operación se agregó la cantidad apropiada de óxido de cinc a una mezcladora Waring conteniendo el látex SBR (19,8 % TS), la emulsión de aceite (25 % TS) y el agua de dilución y después se agitó la mezcla. Durante la agitación en la mezcladora

1 ra, se agregó a la mezcla una cantidad apropiada de la solu-
 ción coagulante de sulfato de cinc. Después la mezcla se agi-
 5 tó durante 60 segundos más, se lavaron las paredes del vaso
 con el agua restante del frasco exprimible e inmediatamente
 después de agitar, la mezcla se vertió en un tamiz de 60 ma-
 llas de acero inoxidable. Se midió la absorbancia del suero
 filtrado para cada una de las ocho operaciones. Los datos
 obtenidos se encuentran en la siguiente Tabla II.

TABLA II

10	Porcentaje en peso del óxi- do de cinc	Peso del óxi- do de cinc, (g)	Peso del lá- tex SBR (g)	Peso de la emul- sión de aceite (g)
	50	12,5	47,35	12,5
	60	15	37,88	10
	70	17,5	28,41	7,5
15	80	20	19,57	5
	85	21,3	14,0	3,7
	88	22,0	11,4	3
	93	23,3	6,4	1,7
	96	24,0	3,8	1
20	Porcentaje en peso del óxi- do de cinc	Agua de di- lución (ml)	Coagulan- te (ml)	Absorbancia del suero
	50	113	100	0,43
	60	122	90	0,21
	70	138	90	0,14
25	80	145	90	0,07
	85	148	12,5	0,08
	88	150	10,1	0,23
	93	155	5,9	2,00
30	96	157	3,4	2,50

1 La Figura 2 es un gráfico de estos datos. Como puede
observarse en la figura, el suero producido por coagulación
de las mezclas de óxido de cinc, látex SBR y emulsión de
aceite presenta su transparencia óptima y es sustancialmente
5 transparente cuando la composición química predispersada
contiene alrededor de 80 % en peso de óxido de cinc y alre-
dedor de 20 % en peso de ligante. Podían haberse obtenido
valores menores de la absorbancia del suero para cada opera-
ción mediante el uso de más coagulante durante toda la se-
rie.

10 EJEMPLO 3

 Utilizando el procedimiento del Ejemplo 1 anterior,
se prepararon 10 composiciones químicas predispersadas con-
teniendo 50, 60, 70, 80, 85, 90, 95, 97, 98 y 99 % en peso
15 de azufre (RM 99,99) y un copolímero de estireno-butadieno
(SBR tipo 1500). Como el azufre es un producto químico hidró-
fobo no polar que no se dispersa fácilmente, en cada opera-
ción se agregó primero una cantidad apropiada al agua de di-
lución en la mezcladora y se agitó hasta que se desaglomeró
20 y mojó. Después se agregó el látex SBR (19,8 % TS) al azu-
fre mojado y se agitó durante 10 segundos. A continuación se
agregó a las mezclas, con agitación de las mismas, la solu-
ción coagulante de ácido sulfúrico. Después de la adición
de la solución coagulante, las mezclas se agitaron durante
25 60 segundos más, se lavaron las paredes del vaso de la mez-
cladora y las mezclas agitadas se filtraron inmediatamente
por un tamiz de 60 mallas de acero inoxidable. Se midió la
absorbancia del suero filtrado para cada una de las diez ope-
raciones con los resultados dados en la siguiente Tabla III.

30

1

TABLA III

<u>Porcentaje en peso de azufre.</u>	<u>Peso de azufre, (g)</u>	<u>Peso de látex SBR (g)</u>	<u>Agua de dilución (ml)</u>	<u>Coagulan te, (ml)</u>	<u>Absorban- cia del suero</u>	
50	12,5	63,1	110	37,5	0,05	
5	60	15,0	50,5	120	30,0	0,07
	70	17,5	37,9	130	22,5	0,10
	80	20,0	25,3	140	15,0	0,09
	85	21,3	18,9	145	11,1	0,09
	90	22,5	12,7	150	7,5	0,07
10	95	23,75	6,31	155	3,75	0,04
	97	24,3	3,5	157	2,1	0,02
	98	24,5	2,5	158	4	0,03
	99	24,8	1,0	159	3	0,05
15	100	25,0	-	160	0,00	0,70

10

15

La Figura 3 es un gráfico que representa estos datos. Como puede verse en la figura, el suero producido por coagulación de las mezclas de azufre y látex SBR presenta su transparencia óptima y es sustancialmente transparente cuando la composición química predispersada contiene alrededor del 97 % en peso de azufre y alrededor del 3 % en peso de SBR.

20

EJEMPLO 4

Se prepararon diez composiciones químicas predispersadas conteniendo 50, 60, 70, 80, 85, 90, 92, 94, 96 y 98 % en peso de azufre (RM 99,99) y un ligante de un copolímero de estireno-butadieno (SBR tipo 1500) extendido con un aceite de petróleo aromático (Sundex 790), siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. En cada operación, se agregó al agua de dilución en la mezcladora la cantidad apropiada

25

30

1 de azufre y se agitó hasta que se desaglomeró y mojó. Después se agregó al azufre mojado el látex SBR (19,8 % TS) y la emulsión de aceite (25 % TS) y se agitó durante 10 segundos. Después se agregó a las mezclas la solución coagulante
5 de ácido sulfúrico, mientras éstas se agitaban. A continuación cada mezcla se agitó durante 60 segundos más, se lavaron las paredes del vaso de la mezcladora y la mezcla se filtró inmediatamente por un tamiz de acero inoxidable de 60
10 mallas. Se midió la absorbancia del suero filtrado de cada una de las diez operaciones. Los datos obtenidos se encuentran en la siguiente Tabla IV:

TABLA IV

	<u>Porcentaje en peso de azufre</u>	<u>Peso de azufre, (g)</u>	<u>Peso de látex SBR, (g)</u>	<u>Peso de la emulsión de aceite (g)</u>
15	50	12,5	47,35	12,5
	60	15,0	37,88	10,0
	70	17,5	28,41	7,5
	80	20,0	19,51	5,0
	85	21,25	14,21	3,75
20	90	22,5	9,47	2,50
	92	23,0	7,58	2,0
	94	23,5	5,68	1,5
	96	24,0	3,79	1,0
25	98	24,5	1,89	0,5

	<u>Porcentaje en peso de azufre</u>	<u>Agua de dilución (ml)</u>	<u>Coagulante (ml)</u>	<u>Absorbancia del suero</u>
1	50	113	29	0,42
	60	122	23	0,175
5	70	138	17	0,13
	80	145	12	0,105
	85	146	9	0,080
	90	150	6	0,049
	92	152	6	0,042
10	94	154	6	0,035
	96	156	6	0,045
	98	158	6	0,065

La Figura 4 representa un gráfico de estos datos. En esta figura puede verse que el suero producido por coagulación de las mezclas de azufre, látex SBR y emulsión de aceite presenta su transparencia óptima y es sustancialmente transparente cuando el producto químico predispersado contiene alrededor del 94 % en peso de azufre y alrededor de 6 % en peso de ligante.

EJEMPLO 5

Se prepararon por el procedimiento del Ejemplo 1 ocho composiciones químicas predispersadas conteniendo 50, 60, 70, 80, 85, 90, 95 y 98 % en peso de etilentiourea (NA-22, E.I. duPont de Nemours & Co., Inc.) y un policloropreno (Neoprene 400, duPont). En cada operación se agregó la cantidad apropiada de etilentiourea a la mezcladora que contenía el látex de policloropreno (50 % TS) y se agitó. Durante la agitación se agregó a cada mezcla una cantidad apropiada de la solución coagulante de sulfato magnésico.

1 Después las mezclas se agitaron durante 60 segundos más, se lavaron las paredes de los vasos y las mezclas agitadas se filtraron inmediatamente por un tamiz de 60 mallas de acero inoxidable. Se midió la absorbancia del suero filtrado de cada una de las ocho operaciones. Los datos obtenidos se encuentran en la siguiente Tabla V:

TABLA V

Porcentaje en peso de producto químico	Peso de producto químico (g)	Peso del látex (g)	Agua de dilución, (ml)	Coagulante (ml)	Absorbancia del suero
50	12,5	25	148	50,0	0,08
60	15,0	20	150	40,0	0,065
70	17,5	15	153	30,0	0,05
80	20,0	10	155	20,0	0,025
85	21,3	7,4	156	15,0	0,025
90	22,5	5,0	157	10,0	0,020
95	23,8	2,4	159	10,0	0,04
98	24,5	1,0	159	10,0	0,15

La Figura 5 es una representación de estos datos. Como puede observarse en la figura, el suero producido por coagulación de mezclas de etilentiourea y látex policloropreno presenta la transparencia óptima y es sustancialmente transparente cuando la composición química predispersada contiene alrededor de 90 % en peso de etilentiourea y alrededor de 10 % en peso de policloropreno.

EJEMPLO 6

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1 anterior, se prepararon ocho composiciones químicas predispersadas que contenían 50, 60, 70, 80, 85, 90, 95 y 97,5 % en peso de etilentiourea (NA-22) y un ligante de policloropreno (Neo-

1 prene 400) extendido con ftalato de dioctilo (DOP Monsanto).
En cada operación se agregó la cantidad apropiada de etilentiourea a una mezcladora que contenía el látex de policloropreno (50 % TS) y una emulsión de ftalato de dioctilo (25 %
5 TS) y el agua de dilución y después se agitó la mezcla. Se agregó a cada mezcla durante la agitación una cantidad apropiada de la solución coagulante de sulfato magnésico. Después
10 las mezclas se agitaron durante 60 segundos más, se lavaron las paredes del vaso de la mezcladora e inmediatamente después de agitadas las mezclas se filtraron por un tamiz de 60 mallas de acero inoxidable. Después se midió la absorban-
cia del suero filtrado para cada operación. Estos datos se encuentran en la siguiente Tabla VI:

TABLA VI

15	<u>Porcentaje en peso de producto químico</u>	<u>Peso de producto químico (g)</u>	<u>Peso del látex (g)</u>	<u>Peso de emulsión DOP (g)</u>
	50	12,5	18,76	12,5
	60	15,0	15,00	10,0
20	70	17,5	11,26	7,5
	80	20,0	7,76	5,0
	85	21,25	5,62	3,75
	90	22,5	3,75	2,50
	95	23,75	1,88	1,25
25	97,5	24,38	0,94	0,625

30

	<u>Porcentaje en peso de producto químico</u>	<u>Agua de dilución (ml)</u>	<u>Coagulante (ml)</u>	<u>Absorbancia del suero</u>
1	50	142	50	0,34
	60	145	40	0,17
5	70	148	30	0,15
	80	152	20	0,035
	85	153	15	0,041
	90	156	10	0,019
	95	158	10	0,035
10	97,5	159	10	0,080

La Figura 6 es una representación gráfica de estos datos. En esta figura, puede observarse que el suero producido por coagulación de mezclas de etilentiourea, látex de policloloropreno y emulsión de ftalato de dioctilo presenta la transparencia óptima y es sustancialmente transparente cuando la composición química predispersada contiene alrededor de 90 % en peso de etilentiourea y alrededor de 10 % en peso de ligante.

EJEMPLO 7

Se prepararon diez composiciones químicas predispersadas conteniendo 50, 60, 70, 80, 85, 87,5, 90, 92,5, 95 y 97,5 % de disulfuro de tetrametiltiuram (TUEX, Uniroyal) y un copolímero de estireno y butadieno (SBR tipo 1500), siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1 anterior. Se añadieron cantidades apropiadas de disulfuro de tetrametiltiuram a las mezcladoras que contenían látex SBR (19,8 % TS) y se agitó. Durante la agitación, se añadieron cantidades apropiadas de la solución coagulante de sulfato magnésico. Después de la adición de la solución coagulante, las mezclas

1 se agitaron durante 60 segundos más y se lavaron las paredes
del vaso. Las mezclas agitadas se filtraron inmediatamente
a través de un tamiz de 60 mallas de acero inoxidable. Se
5 midió la absorbancia del suero filtrado de cada una de es-
tas operaciones, encontrándose los datos en la Tabla VII.

TABLA VII

Porcenta je en pe so de pro ducto quí mico	Peso de producto químico (g)	Peso de látex (g)	Agua de dilución (ml)	Coagulan te (ml)	Absorban cia del suero	
10	50	12,5	63,1	110	67,5	0,04
	60	15	50,5	120	54	0,07
	70	17,5	37,9	130	40,5	0,08
	80	20	25,3	140	27	0,05
	85	21,3	18,7	145	19,9	0,03
15	87,5	21,9	15,7	147	16,7	0,03
	90	22,5	12,7	150	13,5	0,02
	92,5	23,1	9,6	152	10,3	0,03
	95	23,8	6,1	155	7,1	0,10
20	97,5	24,4	3,0	158	3,9	0,09

20 La Figura 7 representa un gráfico de estos datos. Como
puede observarse en esta figura, el suero producido por coa-
gulación de mezclas de disulfuro de tetrametiltiuram y lá-
tex SBR presenta la transparencia óptima y es esencialmente
25 transparente cuando la composición química predispersada
producida comprende alrededor de 90 % en peso de disulfuro
de tetrametiltiuram y alrededor de 10 % en peso de SBR.

EJEMPLO 8

30 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1 anterior, se
prepararon once composiciones químicas predispersadas conte-

1 niendo 50, 60, 70, 80, 85, 90, 92, 94, 96, 98 y 99 % en pe-
 5 so de azufre (RM 99,99) y un ligante de caucho nitrílico
 (NYSun 30-5, Copolymer Rubber & Chemical Corp.) extendido
 con ftalato de dioctilo. Para cada una de las operaciones,
 10 se agregó una cantidad apropiada de azufre al agua de dilu-
 ción en la mezcladora y se agitó hasta que se desaglomeró y
 15 mojó. Después se agregaron el látex de caucho nitrílico
 (19,8 % TS) y la emulsión de ftalato de dioctilo (25 % TS)
 al azufre mojado y se agitó durante 10 segundos. Después se
 agregó a las mezclas, con agitación, la solución coagulante
 de ácido sulfúrico. Estas mezclas se agitaron después duran-
 te 60 segundos más, se lavaron las paredes del vaso de la
 mezcladora y las mezclas agitadas se filtraron inmediata-
 mente por un tamiz de 60 mallas de acero inoxidable. Se midió
 la absorbancia del suero filtrado de cada una de las once
 operaciones, encontrándose los datos obtenidos en la Tabla
 VIII:

TABLA VIII

	<u>Porcentaje en peso de azu- fre</u>	<u>Peso de azu- fre (g)</u>	<u>Peso de látex (g)</u>	<u>Peso de emul- sión DOP (g)</u>
20	50	12,5	47,35	12,5
	60	15,0	37,88	10,0
	70	17,5	28,41	7,5
	80	20,0	19,51	5,0
25	85	21,25	14,21	3,75
	90	22,5	9,47	2,50
	92	23,0	7,58	2,0
	94	23,5	5,68	1,5
	96	24,0	3,79	1,0
30	98	24,5	1,89	0,5
	99	24,75	0,95	0,25

	<u>Porcentaje en peso de azufre</u>	<u>Agua de dilución (ml)</u>	<u>Coagulante, (ml)</u>	<u>Absorbancia del suero</u>
1	50	113	29	1,50
	60	122	23	1,01
5	70	138	17	1,03
	80	145	12	0,86
	85	146	9	0,61
	90	150	6	0,27
	92	152	6	0,15
10	94	154	6	0,11
	96	156	6	0,07
	98	158	6	0,18
	99	159	6	0,34

15 La Figura 8 representa un gráfico de estos datos. En esta figura, puede observarse que el suero producido por coagulación de mezclas de azufre, látex de caucho nitrílico y emulsión de ftalato de dioctilo presenta la transparencia óptima y es sustancialmente transparente cuando la composición química predispersada producida contiene alrededor de 96 % en peso de azufre y alrededor de 4 % en peso de ligante. Empleando un mayor porcentaje de coagulante en toda la serie, puede reducirse el valor de la absorbancia del suero para cada una de las operaciones anteriores.

25 EJEMPLO 9

30 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1 anterior, se prepararon siete composiciones químicas predispersadas conteniendo 75, 88, 90, 92, 94, 96 y 98 % en peso de azufre (RM 99,99) y un ligante de un copolímero de estireno-butadieno (SBR tipo 1500). En cada operación, se agregó la cantidad

1 apropiada de azufre al agua de dilución en la mezcladora
Waring y se agitó hasta que se desaglomeró y mojó. Después
se agregó el látex SBR (19,8 % TS) y todas las mezclas se
5 agitaron durante 10 segundos. Después se coagularon las mez-
clas por adición de la solución coagulante de ácido sulfú-
rico mientras se continuaba agitando. Después de la coagula-
ción, las mezclas se continuaron agitando y después se fil-
traron. El pH del suero obtenido estaba comprendido entre 2
y 4,5. Las composiciones químicas predispersadas obtenidas
10 se lavaron, filtraron y secaron.

Después se molieron una cantidad de cada una de las
siete composiciones químicas predispersadas suficiente para
proporcionar 1,75 partes de azufre por 100 de caucho en
336,3 g de material de caucho sin vulcanizar, para determi-
15 nar el tiempo requerido para dispersarse completamente en el
material. El material de caucho sin vulcanizar utilizado
tenía la composición indicada en la siguiente Tabla IX:

TABLA IX

<u>Constituyentes</u>	<u>Partes en peso</u>
SBR 1614	189
Acido esteárico	1,92
SZD-85 ¹	7,41
T(DPG)D-65 ²	1,26
E(M)D-75 ³	2,16

20
25
30
1 Una Poly-dispersión^(R) de 85 % de óxido de cinc en un li-
gante de SBR.

2 Una Poly-dispersión^(R) de 65 % de difenilguanidina en un
ligante de EPDM.

3 Una Poly-dispersión^(R) de 75 % de mercaptobenzotiazol en
un ligante de EPR.

1 También se molió la misma cantidad de azufre sin tra-
 5 tar en un material de caucho sin vulcanizar de manera que
 pudieran compararse las velocidades de incorporación. En to-
 dos los ejemplos en los que fue necesario moler se empleó
 un mezclador de laboratorio de dos rodillos de 6" x 12"
 (15 x 30 cm). Los tiempos de incorporación observados para
 cada operación son los indicados en la siguiente Tabla X:

TABLA X

10	<u>Porcenta</u> <u>je en pe</u> <u>so de azu</u> <u>fre</u>	<u>Peso de</u> <u>azufre</u> <u>(g)</u>	<u>Peso de</u> <u>látex</u> <u>(g)</u>	<u>Agua de</u> <u>dilución</u> <u>(ml)</u>	<u>Coagu</u> <u>lante</u> <u>(ml)</u>	<u>Tiempo de in</u> <u>corporación</u> <u>(segundos)</u>
	75	18,75	32,6	132	19	35
	88	22	15,6	148	9	22
	90	22,5	13,0	150	7,5	25
15	92	23	10,4	152	6	22
	94	23,5	7,8	154	4,5	25
	96	24	5,2	156	4	30
	98	24,5	2,6	158	4	38
	100	25,0	-	160	-	63

20 Se esperaba que cuanto más ligante contuviera la pre-
 dispersión, más similar físicamente al material de caucho se
 volvería la predispersión y por lo tanto más rápida sería
 la incorporación. También se esperaba que, inversamente,
 25 cuanto más azufre contuviera la predispersión, más similar
 físicamente al azufre en polvo seco se volvería la predisper-
 sión y el tiempo de incorporación se aproximaría al observa-
 do con el azufre sin tratar. Sin embargo, bastante inespera-
 damente, se halló que a medida que aumentaba la cantidad de
 30 azufre en la predispersión el tiempo de incorporación no au-
 mentaba ni se aproximaba al del azufre en polvo seco sino

1 que en realidad disminuía considerablemente.

EJEMPLO 10

5 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 9 anterior, se prepararon seis composiciones químicas predispersadas conteniendo 70, 80, 92, 94, 96 y 98 % en peso de azufre (RM 99,99) y un ligante que contenía 75 % en peso de un copolímero de estireno-butadieno (SBR tipo 1712) y 25 % en peso de un aceite de petróleo aromático (Sundex 790). En cada operación se agregó la cantidad apropiada de azufre al agua de dilución en la mezcladora y se agitó hasta que se desaglomó y mojó. Después se agregó el látex SBR (18,8 % TS) y una emulsión del aceite (20 % TS) y cada mezcla se agitó durante 10 segundos. Después cada mezcla se coaguló por adición de la solución coagulante de ácido sulfúrico mientras se continuaba agitando. Después de la coagulación, cada mezcla se agitó todavía más y después se filtró. El pH del suero resultante estaba comprendido entre 2 y 4,5. Las predispersiones se lavaron después, se filtraron y secaron.

15
20 A continuación se molió una cantidad de cada una de las seis predispersiones suficiente para proporcionar 1,75 partes de azufre por 100 de caucho en 336,3 g de un material de caucho sin vulcanizar con la composición indicada en la Tabla IX anterior, para determinar su tiempo de incorporación. Análogamente, se molió en el mismo material la misma cantidad de azufre sin tratar para poder comparar las velocidades de incorporación. Los tiempos de incorporación observados para cada operación se encuentran en la siguiente Tabla XI:

1

TABLA XI

<u>Porcentaje en peso de azufre</u>	<u>Peso de azufre (g)</u>	<u>Peso de látex (g)</u>	<u>Peso de emulsión de aceite (g)</u>
70	35	59,8	37,5
80	40	39,9	25,0
92	46	16,0	10,0
94	47	12,0	7,5
96	48	8,0	5,0
98	49	4,0	2,5
100	50	-	-

5

10

<u>Porcentaje en peso de azufre</u>	<u>Agua de dilución (ml)</u>	<u>Coagulante (ml)</u>	<u>Tiempo de incorporación (segundos)</u>
70	151	33,75	40
80	168	22,5	36
92	187	9,0	33
94	190	7,0	34
96	194	4,5	33
98	197	3	37
100	200	-	63

15

20

Como puede observarse en la Tabla XI, se halló inesperadamente que a medida que aumentaba la cantidad de azufre en la predispersión, el tiempo de incorporación no aumentaba ni se aproximaba al del azufre en polvo seco sino que en su lugar disminuía notablemente.

25

EJEMPLO 11

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 10 anterior, se prepararon ocho composiciones químicas predispersadas que contenían 50, 60, 70, 80, 90, 95, 97 y 98 % en peso de azufre (RM 99,99) y un ligante de un copolímero de estireno-

30

1 butadieno (SBR tipo 1500). En cada operación, se agregó la
 cantidad de azufre indicada en la Tabla XII dada más adelan-
 te al agua de dilución contenida en una mezcladora Waring
 y se agitó hasta que se desaglomeró y mojó. Después se agre-
 5 gó el látex SBR (19,8 % TS) y cada mezcla se agitó durante
 10 segundos. Después las mezclas se coagularon por adición
 de solución coagulante de ácido sulfúrico. Después de la coa-
 gulación, las mezclas se agitaron de nuevo y se filtraron
 por un tamiz de 60 mallas de acero inoxidable. El pH del sue-
 ro obtenido estaba comprendido entre 2 y 4,5. Las composi-
 ciones químicas predispersadas obtenidas se lavaron después,
 se filtraron y secaron. Se midió la absorbancia del suero
 filtrado de cada una de las operaciones inmediatamente des-
 pués de la coagulación, encontrándose los resultados en la
 15 Tabla XII:

TABLA XII

Porcenta je en pē so de azu fre	Peso de azufre (g)	Peso de látex (g)	Agua de dilución (ml)	Coagu- lante (ml)	Absorbancia del suero	
20	50	12,5	63,1	110	37,5	0,050
	60	15,0	50,5	120	30,0	0,065
	70	17,5	37,9	130	22,5	0,100
	80	20,0	25,3	140	15,0	0,085
	90	22,5	12,7	150	7,5	0,065
25	95	23,75	6,31	155	3,75	0,040
	97	24,3	3,5	157	4	0,020 (0,42)
	98	24,5	2,5	158	4	0,025
	100	25,0	-	160	-	0,100

30 Inicialmente, el valor de la absorbancia del suero
 obtenido por coprecipitación de la predispersión que conte-

1 nía 97 % en peso de azufre fue medido como 0,42. Como este
valor era claramente inconsistente con los otros valores ob-
tenidos, se repitió la operación obteniéndose entonces un
valor de 0,020.

5 Después se molió una cantidad de cada una de las
ocho predispersiones suficiente para proporcionar 1,75 par-
tes de azufre por 100 de caucho en 336,3 g de un material de
caucho sin vulcanizar con la composición indicada en la Ta-
bla IX anterior, para determinar el tiempo requerido para
10 su incorporación completa. También se determinó el tiempo
de incorporación de 1,75 partes de azufre sin tratar por
100 de caucho para poder comparar las velocidades de incorpo-
ración. Los tiempos de incorporación observados para cada
operación y las resistencias a la tracción de los vulcani-
zados resultantes se encuentran en la Tabla XIII:

TABLA XIII

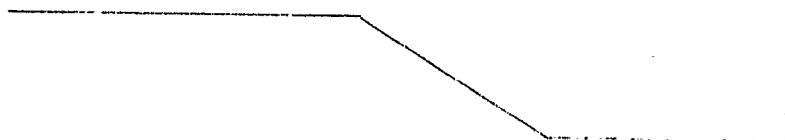
Porcentaje en peso de azufre	Tiempo de incorpo- ración (segundos)	Resistencia a la tracción (psi, kg/ cm ²)
50	35	840 (59)
60	35	715 (50)
70	35	1775 (125)
80	31	1700 (120)
90	35	1500 (105)
95	30	1735 (122)
97	27	2485 (175)
98	31	2370 (167)
100	35	2000 (141)

20
25
30 Como puede observarse en la Tabla XIII, se halló ines-
peradamente, como en los Ejemplos 9 y 10 anteriores, que a

1 medida que aumentaba la cantidad de azufre en la predispersión, el tiempo de incorporación no aumentaba ni se aproximaba al del azufre seco sino que disminuía. Refiriéndonos a
5 las Tablas XII y XIII, puede observarse que a alrededor del 97 % en peso de azufre en la predispersión, el suero alcanza la transparencia máxima, el tiempo de incorporación es mínimo y se consigue la máxima resistencia a la tracción del vulcanizado resultante.

EJEMPLOS 12-14

10 Para evitar la molienda y la manipulación de producto químico pulverizado seco finamente dividido, se utilizaron las tortas de filtración húmedas directamente para preparar composiciones químicas predispersadas. Las tortas de filtración húmedas de dimetilditiocarbamato de cinc (Vulcacure ZM,
15 42,0 % TS, Alco Chemical Co.), dietilditiocarbamato de cinc (Vulcacure ZE, 52,7 % TS, Alco Chemical Co.) y dibutilditiocarbamato de cinc (Vulcacure ZB, 55,0 % TS, Alco Chemical Co.) se combinaron directamente con un látex de un copolímero de estireno-butadieno (SBR tipo 1500, 19,8 % TS) sin diluirlo y se agitaron. Se utilizaron alrededor de 50 ml de
20 una solución de sulfato de cinc 0,06 M para coagular cada mezcla. El tamaño de partícula fina de las tortas de filtración húmedas produjo una buena dispersión en el látex mediante suave agitación con una espátula y produjo una predispersión muy fina por coagulación. Los datos de las composiciones químicas predispersadas se encuentran en la siguiente
25 Tabla XIV.



1

TABLA XIV

<u>Ejemplo nº</u>	<u>Producto químico</u>	<u>% TS</u>	<u>Peso de la torta de filtración (g)</u>
12	Vulcacure ZM	42,0	101,0
13	Vulcacure ZE	52,7	80,6
14	Vulcacure ZB	55,0	77,3

5

<u>Ejemplo nº</u>	<u>Peso de producto químico (g)</u>	<u>Peso de látex SBR (g)</u>	<u>Peso de caucho, (g)</u>	<u>Porcentaje en peso de producto químico</u>
12	42,9	27,9	5,5	88,6
13	42,5	27,9	5,5	88,5
14	42,5	27,9	5,5	88,5

10

EJEMPLO 15

15

Se produjo una composición química predispersada por preparación del producto químico in situ y coprecipitación del mismo con la emulsión de ligante simultáneamente. Se agregaron alrededor de 200 ml de agua a 49,75 g de una solución al 40 % de dimetilditiocarbamato sódico (Pennwalt Corp.) en un vaso de precipitados de 1 litro. El pH de esta solución se ajustó a 7-8 con ácido sulfúrico diluido. A esta solución diluida se agregaron 19,2 g de un látex de copolímero de estireno-butadieno (SBR tipo 1500, 19,8 % TS). Después esta mezcla se agitó bien. A continuación se agregaron a la mezcla, con agitación, 200 ml de una solución que contenía 30,0 g de heptahidrato de sulfato de cinc (Fisher Scientific). La coagulación fue inmediata y completa produciendo un suero transparente libre de dimetilditiocarbamato sódico sin precipitar y con un pH de 6,1. La composición química predispersada que contenía 85 % en peso de dimetilditiocarbamato de cinc se filtró, lavó, filtró de nuevo y secó.

20

25

30

EJEMPLO 16

1 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 15 anterior,
se diluyen 50,1 g de una solución al 40 % de dimetilditio-
5 carbamato sódico con unos 300 ml de agua y el pH se ajusta
a 7-8 con ácido sulfúrico diluido. A esta solución diluida
se agregan 19,2 g de una emulsión de un copolímero de esti-
10 reno-butadieno (SBR tipo 1500, 19,8 % TS). Esta mezcla se
agita después bien y se añaden a la misma, con agitación,
200 ml de una solución que contiene 16,0 g de cloruro de co-
bre (Fisher Scientific). El cobre se agrega en exceso sobre
el necesario para formar el dimetilditio-carbamato de cobre
y para coagular el látex. La composición química predisper-
sada que contiene 85 % en peso de dimetilditio-carbamato de
15 cobre se filtra, se lava para eliminar el exceso de cobre
y se seca.

EJEMPLO 17

20 Como la predispersión seca del Ejemplo 16 es más du-
ra de lo deseable, se preparó una predispersión extendida
con aceite de dimetilditio-carbamato de cobre. Se agregaron
200 ml de agua a 25,0 g de una solución de dimetilditio-car-
25 bamato sódico al 40 % y el pH se ajustó a 7-8 con ácido sul-
fúrico diluido. A esta solución diluida se agregaron 4,7 g
de un látex de un copolímero de estireno-butadieno (SBR ti-
po 1500 19,8 % TS) y 3,8 g de una emulsión de aceite de pe-
tróleo aromático (25 % de Sundex 790). Esta mezcla se coagu-
ló después por adición de unos 50 ml de una solución que
30 contenía 5,0 g de cloruro de cobre, con agitación. La com-
posición química predispersada que contenía 85 % en peso de
dimetilditio-carbamato de cobre, 7,5 % en peso de SBR y

1 7,5 % en peso de aceite era un sólido mucho más blando que el preparado en el Ejemplo 16 y la dispersión era muy buena.

EJEMPLO 18

5 Dos productos químicos de formulación del caucho que forman una composición eutéctica al mezclarlos son el disulfuro de benzotiazilo (M-B-T-S, Uniroyal) y el disulfuro de tetrametiltiuram (TUEX, Uniroyal). Como el calor de mezcla en un mezclador abierto en un Banbury es suficiente para producir el eutéctico líquido que tiende a ablandar al ligante e inhibir el posterior mezclado, se halló que la

10 concentración máxima de una mezcla 50/50 de estos dos productos químicos mezclados mecánicamente en una mezcladora era alrededor del 40 % en peso. Empleando el proceso de co-

15 precipitación a baja temperatura aquí descrito, nunca se alcanza el punto de fusión del eutéctico y pueden prepararse predispersiones que contienen altas concentraciones de producto químico. En un vaso de precipitados que contenía agua

20 de dilución se introdujeron 45,0 g de TUEX pulverizado y 45,0 g de M-B-T-S pulverizado. Esta mezcla se agitó hasta que la totalidad del producto químico se desaglomeró y mojó. A esta mezcla se agregaron 50,5 g de un látex de un co-

25 polímero de estireno-butadieno (SBR tipo 1500, 19,8 % TS). Después se agitó la mezcla y a continuación, prosiguiendo la agitación, se agregó una solución de sulfato de cinc suficiente para coagular. La predispersión, que contenía 90 %

30 en peso de producto químico, se filtró, lavó, filtró de nuevo y secó. El suero producido en la coagulación era transparente.

EJEMPLO 19

Los agentes espumantes también son difíciles de mezclar mecánicamente con los ligantes a altas concentraciones, debido a sus temperaturas de descomposición relativamente bajas.

Como el proceso de coprecipitación aquí descrito tiene una historia térmica corta, pueden prepararse predispersiones que contienen altas concentraciones de agentes espumantes.

En cuatro vasos de precipitados se introdujeron respectivamente 42,5 g de cada uno de los siguientes compuestos: azodicarbonamida (Celogen AZ, Uniroyal), p,p'-oxi-bis(benceno-sulfonilhidrazida) (Celogen OT, Uniroyal), dinitrosopentametilentetraminas (Opex 93, Stepan Chemical Co.) y Unicel 100 (E.I. duPont de Nemours & Co.) sobre 50 ml de agua de dilución y se agitó hasta que se desaglomeraron y mojaron. A cada uno de los agentes espumantes mojados se agregaron 27,9 g de un látex de un copolímero de estireno-butadieno (SBR tipo 1500, 19,8 % TS). Después estas mezclas se agitaron y se agregó un exceso de una solución coagulante de sulfato de cinc (50 ml) mientras se continuaba agitando. Las predispersiones contenían 88,5 % en peso de agente espumante y 11,5 % en peso de ligante.

De forma similar se prepararon dos predispersiones conteniendo 85 % en peso de Celogen OT, mezclando 42,5 g del agente espumante con 7,5 g de un látex de caucho nitrílico de Nysyn 30-5 (22,3 % TS, Copolymer Rubber & Chemical Corp.) o Nysyn 35-5 (22,3 % TS, Copolymer Rubber & Chemical Corp.). Después cada una de estas mezclas se agitó y coaguló con 100 ml de una solución coagulante de sulfato de cinc.

EJEMPLO 20

1 En un vaso de precipitados conteniendo 50 ml de agua
de dilución se introdujo una cantidad apropiada (42,5 g) de
5 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina polimerizada (Agerite
MA, R.T. Vanderbilt) y se agitó hasta que el polvo se desaglo-
meró y mojó. Después se agregó al producto químico mojado
37,88 g de un látex de un copolímero de estireno-butadieno
(SBR tipo 1500, 19,8 % TS) y se agitó. Se agregaron 50 ml
10 de la solución coagulante habitual de sulfato de cinc para
coagular, esta mezcla mientras se continuaba agitando. La pre-
dispersión contenía 85 % en peso de Agerite MA y 15 % en pe-
so de ligante de SBR. El suero resultante era transparente
y tenía un pH de 6,2.

EJEMPLO 21

15 A una mezcla de 40,0 g de etilentiourea (NA-22) y 1,0 g
de óxido magnésico (MgO 340, Michigan Chemical Co.) se aña-
dieron 50 ml de agua de dilución. Esta mezcla se agitó con
una espátula para desaglomerar y mojar los productos quími-
cos pulverizados. Después se añadieron a la mezcla 20,0 g de
20 una emulsión al 25 % de ftalato de dioctilo y 6,9 g de un
látex de un policloropreno (Neoprene 635, 58 % TS, E.I.
duPont de Nemours & Co.) y se agitó. Después esta mezcla se
coaguló con 100 ml de una solución coagulante de sulfato
25 magnésico habitual. La predispersión, que contenía 80 % en
peso de etilentiourea, 2 % en peso de óxido magnésico, 10 %
de ftalato de dioctilo y 8 % en peso de caucho de policlo-
ropreno, se filtró para separarla del suero, se lavó, se
filtró de nuevo y se secó. Se halló que el suero resultante
30 era transparente si se utilizaba muy poca agua para humede-

1 cer la mezcla de etilentiourea-óxido magnésico. Esta mezcla debía de ser mezclada directamente con el látex para obtener una dispersión, una transparencia del suero y una incorporación de la etilentiourea máximas.

5

EJEMPLOS 22-32

Para poner de manifiesto la aplicabilidad general del procedimiento de esta invención con diversos productos químicos de formulación de caucho y plásticos, ligantes, plastificantes y coagulantes, se prepararon predispersiones con las composiciones indicadas en la siguiente Tabla XV.

10

15

20

25

30

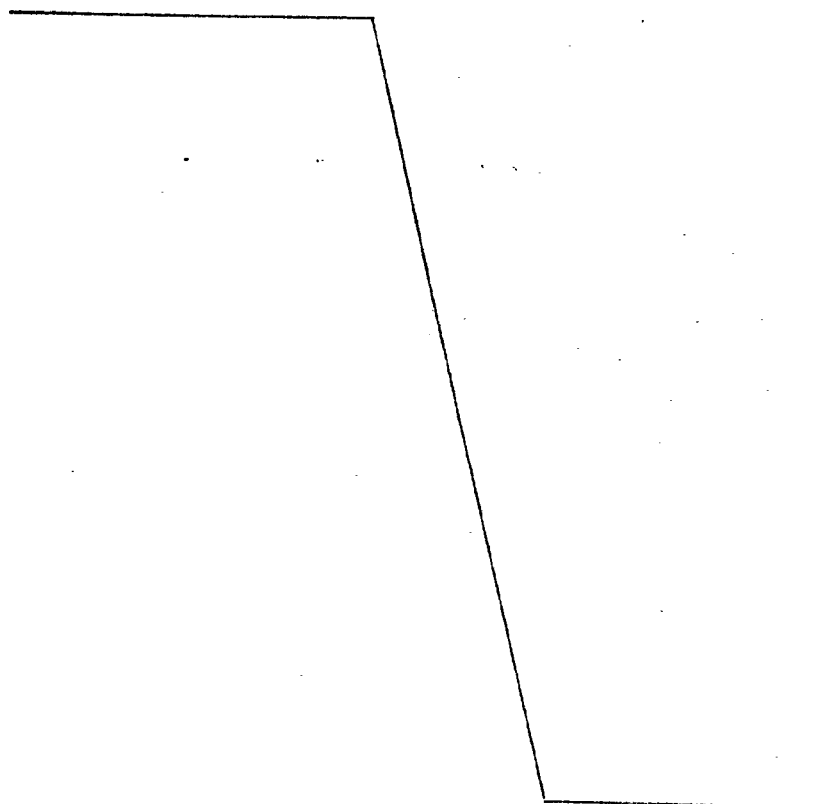


TABLA XV

Ejemplo n.º	Producto químico de formulación	Polímero(s)	Plastificante	Solución con- gulante	Porcentaje en peso de pro- ducto químico	Porcentaje en peso de polímero(s)	Porcentaje en peso de plastificante
22	KETS	SBR 1500	-	ácido sulfúrico	85	15	-
23	TUEX	SBR 1502 ¹	-	sulfato de cinc	85	15	-
24	Sulfasan R ²	SBR 1502	-	sulfato de cinc	85	15	-
25	Vultac Resin ³	Poli-etileno oxidado ⁴	-	sulfato de cinc	95	5	-
26	Vultac Resin	SBR 1502	-	sulfato de cinc	97,5	2,5	-
27	Tipure R101 ⁵	HYCAR 1577 ⁶	-	sulfato de cinc	85	15	-
28	Tipure R101	HYCAR 1577	ftalato de di- octilo	sulfato de cinc	85	11,25	3,75
29	Silicato de plomo básico M207 ⁸	ABSON látex ⁸ 162-29-77	-	ácido sulfúrico	85	15	-
30	Silicato de plomo básico M202	ABSON látex 162-29-77 Nysyn 35-5	-	ácido sulfúrico	85	7,5 7,5	-
31	Silicato de plomo básico M202	ABSON látex 162-29-77	ftalato de di- octilo	ácido sulfúrico	85	7,5	7,5
32	DiCup R ⁹	polietileno oxidado	-	sulfato de cinc	80	20	-

1) 1,2 % TS, Copolymer Rubber & Chemical Corp.

2) 4,4'-ditiodimorfolina, Monsanto Co.

3) Disulfuro de alquilfenol, Penwalt Corp.

4) 2C, 0 % TS, Valchem Chemical Div., United Merchants

5) Dióxido de titanio, E.I. duPont de Nemours & Co.

6) Polímero tipo ABS 39,8 % TS, B.F. Goodrich

7) Esje-Picor

8) Mezcla de PVC-nitrilo 52,0 % TS, B.F. Goodrich

9) Peróxido de dicumilo, Hércules, Inc.

POOR
QUALITY

TABLA XV

Ejemplo nº	Producto químico de formulación	Polímero(s)	Plastificante	Solución coagulante
22	MBTS	SBR 1500	-	ácido sulfúco
23	TUEX	SBR 1502 ¹	-	sulfato de
24	Sulfasan R ²	SBR 1502	-	sulfato de
25	Vultac Resin ³	Poli-etileno oxidado ⁴	-	sulfato de
26	Vultac Resin	SBR 1502	-	sulfato de
27	Tipure R101 ⁵	HYCAR 1577 ⁶	-	sulfato de
28	Tipure R101	HYCAR 1577	ftalato de di octilo	sulfato de
29	Silicato de plomo básico M202 ⁷	ABSON látex ⁸ 162-29-77	-	ácido sulfúco
30	Silicato de plomo básico M202	ABSON látex 162-29-77 Nysyn 35-5	-	ácido sulfúco
31	Silicato de plomo básico M202	ABSON látex 162-29-77	ftalato de di octilo	ácido sulfúco
32	DiCup R ⁹	polietileno oxidado	-	sulfato de

- 1) 19,2 % TS, Copolymer Rubber & Chemical Corp.
- 2) 4,4'-ditiodimorfolina, Monsanto Co.
- 3) Disulfuro de alquilfenol, Pennwalt Corp.
- 4) 20,0 % TS, Valchem Chemical Div., United Merchants
- 5) Dióxido de titanio, E.I. duPont de Nemours & Co.
- 6) Polímero tipo ABS 39,8 % TS, B.F. Goodrich
- 7) Eagle-Picher
- 8) Mezcla de PVC-nitrilo 52,0 % TS, B.F. Goodrich
- 9) Peróxido de dicumilo, Hércules, Inc.

TABLA XV

Polímero(s)	Plastificante	Solución coagulante	Porcentaje en peso de producto químico	Porcentaje en peso de polímero(s)	Porcentaje en peso de plastificante
SBR 1500	-	ácido sulfúrico	85	15	-
SBR 1502 ¹	-	sulfato de cinc	85	15	-
SBR 1502	-	sulfato de cinc	85	15	-
Polietileno oxidado ⁴	-	sulfato de cinc	95	5	-
SBR 1502	-	sulfato de cinc	97,5	2,5	-
HYCAR 1577 ⁶	-	sulfato de cinc	85	15	-
HYCAR 1577	ftalato de di octilo	sulfato de cinc	85	11,25	3,75
o ABSON látex ⁸ 162-29-77	-	ácido sulfúrico	85	15	-
o ABSON látex 162-29-77 Nysyn 35-5	-	ácido sulfúrico	85	7,5 7,5	-
o ABSON látex 162-29-77	ftalato de di octilo	ácido sulfúrico	85	7,5	7,5
polietileno oxidado	-	sulfato de cinc	80	20	-

o ber & Chemical Corp.

o Monsanto Co.

o , Pennwalt Corp.

o local Div., United Merchants

o duPont de Nemours & Co.

o TS, B.F. Goodrich

o , O TS, B.F. Goodrich

o rcules, Inc.

POOR
QUALITY

EJEMPLO 33

1
5
10
Se preparó una serie de predispersiones que contenían las mismas cantidades de producto químico y ligante pero diferentes cantidades de agua de dilución y agitación para determinar el efecto, si había alguno, de cada variable sobre los productos de la coprecipitación. En cada operación se dispersaron 15,36 g de un látex de caucho natural (65,1 % TS), que contenía 10 g de caucho natural, en 1000, 500, 250, 100, 75, 50 y 25 g de agua de dilución. También se realizó un ejemplo sin adición de agua de dilución. A cada lote de látex diluido se agregaron 90 g de azufre (RM 99,99).

15
20
El azufre no se moja ni dispersa en el látex diluido con 1000 g de agua. Por lo tanto, la mezcla se transfiere a una mezcladora Waring y se agita durante 60 y 120 segundos. El azufre todavía no se dispersa pero el látex diluido es mecánicamente desestabilizado y "encola" las partículas de azufre entre sí. Después se intentó forzar un producto colocando la totalidad de los ingredientes en la mezcladora Waring en el orden antes indicado, agitando a gran velocidad durante 60 segundos y agregando 200 ml de una solución acuosa que contenía 10 g de alumbre mientras se continuaba agitando la mezcla. Se formó un producto totalmente coherente que no era friable antes ni después de secar.

25
30
Empleando 500 g de agua de dilución, se encontró que la mayor parte del azufre podía ser mojado con intensa agitación. Sin embargo, al agitar el azufre formaba grandes aglomerados que precipitaban al fondo del vaso de precipitados que contenía el látex diluido. Por lo tanto, el azufre no se dispersaba uniformemente en el seno del látex y no formaría un producto homogéneo por coagulación.

1 Empleando 250 g de agua de dilución, el azufre pudo ser
mojado con suave agitación pero todavía no se dispersaba en
el látex. Después la mezcla se transfirió a una mezcladora
Waring y se agitó a la mínima velocidad durante 30 segundos.
5 Todo el azufre resultó mojado pero una porción del látex fue
mecánicamente desestabilizada de manera que el azufre precipi-
tó como masa gomosa. El azufre no se dispersó en el látex
después de agitar.

10 El azufre se mojaba más fácilmente cuando solamente se
agregaron 100 g de agua de dilución pero todavía no se dis-
persaba en el látex. La agitación de la mezcla en una mezcla-
dora Waring produjo una goma precipitada de azufre "encolado"
con caucho natural mecánicamente desestabilizado. De nuevo
el azufre tampoco se dispersó en el látex después de agitar.

15 Empleando 75 g de agua de dilución, la mezcla formó
una pasta muy fluida. Sin embargo, después de formada la pas-
ta, escurrió de la mezcla una cantidad muy pequeña de látex.
Este fenómeno parece indicar un punto de inflexión en el cual
20 el producto final sería homogéneo ya que la homogeneidad del
producto final depende de la homogeneidad de la mezcla antes
de la coagulación. Si se dejan separar las fases sólida y lí-
quida antes de la coagulación, como ocurre cuando se utili-
za demasiada agua, se forma un producto heterogéneo. Después
25 la mezcla se coaguló agregando una solución de 5 g de alumbre
en 100 g de agua. El producto era muy compacto y se hundió
como masa pesada.

30 Cuando se utilizaron 50 g de agua de dilución, la mez-
cla se transformó en una pasta en la que el azufre estaba
mojado y formó una mezcla homogénea con el látex. La mezcla
no se granuló al continuar la operación de mezclado. Para

1 coagular la mezcla se utilizó una solución de 5 g de alumbre en 100 g de agua. El producto final era muy compacto y se hundió como una masa sólida.

5 La mezcla de azufre y látex con 25 g de agua de dilución se transformó en una pasta muy homogénea con tendencia a granular. La mezcla se coaguló con una solución de 5 g de alumbre en 200 ml de agua. El producto resultante era muy compacto y se hundió como una masa sólida que podía ser cortada o partida fácilmente con una espátula. El producto se
10 transfirió a una mezcladora Waring y se cortó durante unos 10 segundos hasta formar un producto en partículas que se separó del suero, se lavó, filtró y secó.

15 Sin agregar agua de dilución, el azufre se dispersaba fácilmente en el látex y parecía desaglomerarse y formar una mezcla muy homogénea. Se utilizó una simple espátula para preparar la mezcla en un vaso de precipitados. La mezcla sólo produjo trazas de azufre cuando se frotaba entre los dedos. Con mejores métodos de mezclado se obtiene una mezcla todavía más homogénea. Aunque la mezcla sin coagular era compacta,
20 era de carácter en partículas y exenta de polvo. La mezcla se coaguló con una solución de unos 5 g de alumbre en 100 ml de agua. Por coagulación se obtuvo un suero sustancialmente transparente. El azufre predispersado se separó del suero, se lavó, filtró y secó. La predispersión era un producto en partículas y parecía muy homogénea.

25
30 Por lo tanto, de esta serie de coprecipitaciones se deduce que no puede prepararse una predispersión homogénea, independientemente de la cantidad de agitación empleada, si en la mezcla de azufre y látex hay tal cantidad

1 de agua que las fases líquida y sólida se separan antes de
la coagulación. Incluso cuando se preparan mezclas homogéneas
con menos de alrededor de 75 g de agua de dilución agregada,
5 se ha encontrado que cuanto menor sea la cantidad de agua
agregada más homogénea y en partículas será la predispersión
preparada. Esto es cierto porque la mezcla íntima requiere
no solamente que las partículas de producto químico y de cau-
cho en el látex estén uniforme y homogéneamente mezcladas si-
no que las partículas estén suficientemente próximas entre
10 sí para que puedan entrar en contacto y quedar unidas por
coagulación de la mezcla. Así, se encontró que en la fase acuosa
del látex de caucho, sin necesidad de agua de dilución adi-
cional, había agua suficiente para permitir la mezcla íntima
de las partículas, aunque podría haberse obtenido una mezcla
15 todavía más íntima si se hubiera utilizado una mezcladora
de gran velocidad para combinar los ingredientes.

EJEMPLO 34

20 Se preparó una serie de composiciones químicas predis-
persadas en las que la cantidad de producto químico y ligan-
te se mantuvo constante y se modificó la cantidad de agua
agregada a la mezcladora Waring para variar el porcentaje
de sólidos totales en las mezclas antes de la coagulación.

25 En cada operación se mezcló íntimamente la misma canti-
dad de óxido de cinc (St. Joe 42/21) y un látex de un copo-
límico de estireno-butadieno (SBR tipo 1500, 19,8 % TS) con
cantidades diferentes de agua de dilución para formar mez-
clas que contenían 2,5, 5,26 y 17,66 % de sólidos totales.
Después de la coagulación de cada una de las mezclas, el sue-
ro se separó del óxido de cinc predispersado y se midió la
30

1 absorbanancia del suero filtrado empleando el procedimiento
del Ejemplo 1 anterior. Los valores iniciales de la absor-
bancia fluctuaron a través de la serie. Sin embargo, los va-
lores de la absorbanancia al cabo de 1 minuto para los sueros
5 preparados a partir de las mezclas con 17,66, 5,26 y 2,5 %
de sólidos totales fueron 0,01, 0,082 y 0,41, respectiva-
mente. Estos datos indican que a medida que se agrega más
agua a la mezcla, menos íntima se hace esta última por agi-
tación y, como resultado de ello, el suero producido se
10 vuelve menos transparente.

EJEMPLO 35

Se preparó una serie de predispersiones en las que el
porcentaje de producto químico y ligante se mantuvo cons-
tante, se varió el porcentaje de sólidos totales en la mez-
15 cla antes de la coagulación y se mantuvo constante el volu-
men del material en la mezcladora Waring. Manteniendo el vo-
lumen constante, la cantidad de agitación puede mantenerse
constante para cada operación.

20 En cada operación se mezclaron íntimamente cantidades
apropiadas de azufre (RM 99,99), un látex de caucho natural
(65,1 % TS) y agua de dilución, para preparar mezclas con
9, 16,56, 28,14 y 43,4 % de sólidos totales antes de la coa-
gulación. La mezcla con 43,4 % de sólidos totales era tan
25 espesa que no fluía en la mezcladora y por lo tanto no pudo
ser mezclada íntimamente. Cada una de las otras mezclas se
coaguló con la solución coagulante de ácido sulfúrico para
producir predispersiones que contenían 90 % en peso de azu-
fre. El suero producido para cada operación se separó del
30 azufre predispersado y se midió la absorbanancia del suero

1 filtrado de acuerdo con el procedimiento indicado en el Ejem-
plo 1 anterior. Los datos para esta serie de composiciones
químicas predispersadas se encuentran en la siguiente Ta-
bla XVI:

5

TABLA XVI

<u>Mezcla,</u> <u>% TS</u>	<u>Peso de</u> <u>azufre</u> <u>(g)</u>	<u>Peso de</u> <u>látex</u> <u>(g)</u>	<u>Agua de di-</u> <u>lución</u> <u>(ml)</u>	<u>Coagu-</u> <u>lante</u> <u>(ml)</u>	<u>Absorbancia</u> <u>del</u> <u>suero</u>
9,0	45,0	7,68	500	60	0,40
16,56	82,35	14,05	457,5	110	0,30
10 28,14	139,97	23,89	388,8	186,6	0,12
43,4	215,93	36,85	299,9	287,9	-

10

De estos datos se deduce que cuanto más agua hay pre-
sente en el sistema, menos íntima es la mezcla y, por consi-
guiente, menos transparente es el suero producido. También
15 es evidente que si la cantidad de agua presente es insufi-
ciente, la mezcla no fluye suficientemente para permitir que
las partículas de producto químico y ligante se mezclen ínti-
mamente.

15

EJEMPLO 36

20

Se preparó una serie de composiciones químicas predis-
persadas mezclando cantidades apropiadas de azufre (RM 99.99)
y un látex de caucho natural (65,1 % TS) para dar mezclas
con 10,6 % de sólidos totales antes de la coagulación. Por
25 coagulación, las composiciones de azufre predispersadas con-
tenían 90, 96 y 98 % en peso de azufre. Los sueros produci-
dos se separaron de las predispersiones y se midió la absor-
bancia de los sueros filtrados siguiendo el procedimiento
del Ejemplo 1 anterior. Los datos para esta serie de compo-
siciones químicas predispersadas se encuentran en la Ta-

25

30

1 bla XVII:

TABLA XVII

5

Porcenta je en pē so de azu fre	Peso de azufre (g)	Peso de látex (g)	Agua de dilución (ml)	Coagu- lante (ml)	Absorbancia del suero
90	22,5	3,84	154	30	0,05
96	24,0	1,54	159	30	0,015
98	24,5	0,77	159	30	0,00

10 Estos datos indican que a medida que se agrega más pro-
ducto químico a la mezcla, aumenta la transparencia y alcan-
za un punto de transparencia óptima al 98 % de azufre. En
este caso, el suero presenta una transparencia perfecta.

EJEMPLO 37

15 Se produjo una serie de cinco composiciones químicas
predispersadas, preparando el producto químico in situ y co-
precipitándolo con la emulsión de ligante simultáneamente.
Se realizó una sexta operación en la que el producto químico
se preparó in situ en ausencia de emulsión de ligante. Para
20 cada operación, se transfirió cuantitativamente a una mez-
cladora Waring una cantidad apropiada de una solución al 40 %
de dietilditiocarbamato sódico, con la cantidad apropiada de
agua de dilución. Después el pH de la solución se ajustó en-
tre 7 y 8 con ácido sulfúrico diluido. Mientras se agitaba,
se agregó la cantidad apropiada de un látex de un copolímero
25 de estireno-butadieno (SBR tipo 1500, 21,8 % TS), cuando era
necesario, a la solución y la mezcla se agitó durante 30 se-
gundos. Después se agregaron a la mezcla agitada 200 ml de
una solución de sulfato de cinc que contenía la cantidad
apropiada de sulfato de cinc para la reacción química, 10 %
30 de exceso de sulfato de cinc y la cantidad apropiada de so-

1 lución coagulante y la mezcla resultante se agitó durante
60 segundos más. Después de agitar, la mezcla se filtró inme-
diatamente para separar el dietilditiocarbamato de cinc pre-
dispersado del suero. Se halló que cuando se prepara in situ
5 un producto químico como el dietilditiocarbamato de cinc,
las partículas del producto formado son predispersadas en el
ligante antes de que tengan oportunidad de aglomerarse. El
resultado es que las partículas de producto químico predis-
persado son mucho más pequeñas que el tamiz de 60 mallas uti-
10 lizado como medio filtrante en los ejemplos anteriores. Si
se utiliza el tamiz de 60 mallas, el suero separado parece
turbio debido a la presencia de partículas de la predisper-
sión. Para separar del suero las partículas de producto quí-
mico formado in situ, con o sin ligante, se empleó como me-
15 dio filtrante un papel de filtro fino (Fisher Brand H 9-803-
5B). Después de la separación con el papel de filtro fino,
se midió inmediatamente la absorbancia del suero filtrado a
600 mμ utilizando los procedimientos del Ejemplo 1. Los da-
tos para las seis operaciones se encuentran en la siguiente
20 Tabla XVIII:

TABLA XVIII

Porcentaje en peso de predisper- sión quími- ca	Peso de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$			Coagulante (ml)
	Requerido (g)	Exceso (g)	Total (g)	
25 50	5,97	0,60	6,57	30,0
70	8,36	0,84	9,20	18,0
80	9,56	0,96	10,52	12,0
90	10,75	1,08	11,83	4,5
95	11,35	1,14	12,49	3,0
30 100	11,95	1,20	13,15	0,0

	Porcentaje en peso de producto químico en la predispersión	Agua de dilución (ml)	Solución al 40% en peso (g)	Peso de látex (g)	Absorbancia del suero
1					
5	50	315	17,76	34,40	∞
	70	305	24,87	20,64	1,00
	80	300	28,42	13,76	0,40
	90	300	31,97	6,88	0,04
	95	300	33,75	3,44	0,00
10	100	300	35,53	0,00	0,05

La Figura 9 es un gráfico de los datos anteriores de la absorbancia del suero en función del porcentaje en peso de dietilditiocarbamato de cinc. Los puntos sobre la curva están indicados por pequeños círculos. Como puede observarse en la Figura 9, el suero producido por preparación in situ y coprecipitación de las mezclas de dietilditiocarbamato de cinc y látex SBR, empleando un exceso del 10 % de sulfato de cinc para reaccionar con el dietilditiocarbamato sódico y para coagular el látex, presenta su transparencia óptima y es perfectamente transparente cuando la composición química predispersada contiene alrededor del 95 % en peso de dietilditiocarbamato de cinc y alrededor del 5 % en peso del ligante SBR.

Se preparó otra serie de composiciones químicas predispersadas siguiendo el procedimiento anterior, a excepción de que se empleó un exceso del 15 % de sulfato de cinc para reaccionar con el dietilditiocarbamato sódico y coagular el látex. Los datos para las cinco operaciones se encuentran en la siguiente Tabla XIX.

TABLA XIX

Porcentaje en peso de producto químico en la predispersión	Peso de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$			Coagulante (ml)
	Requerido (g)	Exceso (g)	Total (g)	
50	5,97	0,90	6,87	30,0
60	7,16	1,07	8,23	24,0
70	8,36	1,25	9,61	18,0
80	9,56	1,43	10,99	12,0
90	10,75	1,61	12,36	4,5

Porcentaje en peso de producto químico en la predispersión	Agua de dilución (ml)	Peso de solución al 40% (g)	Peso de látex (g)	Absorbancia del suero
50	315	17,76	34,40	1,70
60	310	21,32	27,52	1,00
70	305	24,87	20,64	0,56
80	300	28,42	13,76	0,21
90	300	31,97	6,88	0,00

La Figura 9 es un gráfico que representa los datos anteriores de la absorbancia del suero en función del porcentaje en peso de dietilditiocarbamato de cinc. Los puntos para estos datos están indicados por pequeños triángulos.

Se preparó otra serie de composiciones químicas predispersadas como antes, a excepción de que se empleó un exceso del 25 % de sulfato de cinc. Los datos para estas cinco operaciones se encuentran en la siguiente Tabla XX.

1

TABLA XX

Porcentaje en peso de producto químico en la predispersión	Peso de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$			Coagulante (ml)
	Requerido (g)	Exceso (g)	Total (g)	
50	5,97	1,49	7,46	30,0
60	7,16	1,79	8,95	24,0
70	8,36	2,09	10,45	18,0
80	9,56	2,39	11,95	12,0
90	10,75	2,69	13,44	4,5

5

10

Porcentaje en peso de producto químico en la predispersión.	Agua de dilución (ml)	Peso de solución al 40 % (g)	Peso de látex (g)	Absorbancia del suero
50	315	17,76	34,40	0,20
60	310	21,32	27,52	0,01
70	307	24,87	20,64	0,00
80	304	28,42	13,76	0,00
90	300	31,97	6,88	0,00

15

20

En la Figura 9 aparece también un gráfico de estos datos para la absorbancia del suero en función del porcentaje en peso de dietilditiocarbamato de cinc. Los puntos para estos datos están indicados por pequeños cuadrados.

EJEMPLO 38

25

Se prepararon tres series de composiciones químicas predispersadas que contenían azufre (RM 99,99) y un copolímero de estireno-butadieno (SBR tipo 1500). Para cada serie se empleó una relación diferente de coagulante a ligante, que se mantuvo constante en toda la serie. Para cada operación, se introdujo la cantidad apropiada de azufre y agua de dilución en la mezcladora Waring y se agitó durante 120 segundos para desaglomerar y mojar el azufre. Después se agregó la cantidad

30

1 apropiada de látex SBR (21,8 % TS) a la mezcla agitada y la
mezcla resultante se agitó durante 60 segundos más. Para la
5 primera serie de operaciones, se agregó a la mezcla una can-
tidad apropiada de la solución coagulante de ácido sulfúrico,
equivalente a 3,0 ml de solución por gramo de caucho en el
látex y se agitó durante 30 segundos más. Inmediatamente des-
pués de agitar, todas las mezclas se filtraron por un tamiz
de 60 mallas de acero inoxidable y se midió la absorbancia
del suero filtrado a 600 m μ . Los datos para la primera serie
10 de operaciones se encuentran en la Tabla XXI:

TABLA XXI

	Porcenta je en pe so de azu fre	Agua de dilución (ml)	Peso de azufre, (g)	Peso de látex (g)	Coagu lante (ml)	pH del suero	Absorban- cia del suero
15	50	110	12,50	57,34	37,5	2,1	0,44
	60	120	15,00	45,87	30,0	2,3	0,33
	70	130	17,50	34,40	22,5	2,4	0,28
	80	140	20,00	22,94	15,0	3,1	0,20
	90	150	25,50	11,47	7,5	3,1	0,09
20	95	155	23,75	5,73	3,8	4,0	0,06
	100	155	25,00	0,00	3,8	3,4	0,62

25 En la Figura 10 se encuentra un gráfico de estos datos
para la absorbancia del suero en función del porcentaje en
peso de azufre en la predispersión. Los puntos sobre la cur-
va están indicados por pequeños círculos.

30 Se preparó una segunda serie de predispersiones siguien-
do el procedimiento anterior, a excepción de que se emplearon
2,5 ml de solución coagulante por gramo de caucho en el látex
para coagular la mezcla en cada operación. Los datos para la
segunda serie se encuentran en la siguiente Tabla XXII:

1

TABLA XXII

Porcenta je en pe so de azu fre	Agua de dilución (ml)	Peso de azufre, (g)	Peso de látex (g)	Coagu lante (ml)	pH del suero	Absorban cia del suero
50	110	12,50	57,34	31,3	2,7	0,43
60	110	15,00	45,87	25,0	2,8	0,40
70	115	17,50	34,40	18,8	3,1	0,27
80	120	20,00	22,94	12,5	3,3	0,16
90	120	22,50	11,47	6,3	3,6	0,14
95	115	23,75	5,73	3,1	4,2	0,04

5

10

La Figura 10 contiene un gráfico de estos datos para la absorbancia del suero en función del porcentaje en peso de azufre en las predispersiones. Los puntos sobre la curva están indicados por pequeños triángulos.

15

Se preparó una tercera serie de predispersiones utilizando el procedimiento anterior, a excepción de que se utilizaron 2,0 ml de solución coagulante por gramo de caucho en el látex para coagular la mezcla en cada operación. Los datos para la tercera serie se encuentran en la siguiente Tabla XXIII:

20

TABLA XXIII

Porcenta je en pe so de azu fre	Agua de dilución (ml)	Peso de azufre, (g)	Peso de látex (g)	Coagu lante (ml)	pH del suero	Absorban cia del suero
50	90	12,50	57,34	25,0	2,7	0,70
60	90	15,00	45,87	20,0	3,0	0,53
70	90	17,50	34,40	15,0	2,9	0,42
80	90	20,00	22,94	10,0	3,1	0,18
90	90	25,50	11,47	5,0	3,4	0,09

25

30

La Figura 10 contiene un gráfico de estos datos para la absorbancia del suero en función del porcentaje en peso

1 de azufre en las predispersiones. Los puntos sobre la curva
para estos datos están indicados por pequeños cuadrados. Re-
firiéndonos a la Figura 10, puede observarse que la mejora
de la transparencia del suero advertida a medida que aumen-
5 ta el porcentaje de producto químico en la predispersión se
produce independientemente de la relación de coagulante a
ligante. Aunque el uso de más coagulante da lugar a una re-
ducción del valor de la absorbancia, en cada serie se obtie-
ne el punto de transparencia óptima del suero y un suero
10 sustancialmente transparente cuando la predispersión produ-
cida contine alrededor de 95 % en peso de azufre y alrededor
del 5 % en peso de ligante de SBR.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

15

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para mejorar la transparencia
del suero producido durante la coprecipitación de un produc-
to químico de formulación de cauchos o plásticos y un ligan-
te, que consiste en:

20

a) combinar íntimamente por lo menos un producto
químico de formulación de cauchos o plásticos, finamente
dividido, donde prácticamente la totalidad de las partícu-
las son como mínimo de un tamaño de unas 0,05 micras, con
una emulsión de ligante formador de película que comprende
25 un látex de un polímero de caucho o plástico, y opcionalmen-
te una emulsión de un plastificante de polímero, en presen-
cia de una cantidad de agua que permita la mezcla íntima de
los mismos, donde ninguno de los productos químicos de for-
mulación utilizados es un agente reforzante ni un diluyente
30 del material de caucho o de plástico,

1 (b) agregar un exceso estequiométrico de un agente coagulante mientras se continúa combinando íntimamente el producto químico y la emulsión de ligante, para producir la coagulación completa de la mezcla y

5 (c) separar físicamente el suero sustancialmente transparente producido por coagulación de las partículas friables, homogéneas, sin polvo y esencialmente no pegajosas de producto químico predispersado, que contienen alrededor de 80 a 99,5 % en peso de dicho producto químico y alrededor de 0,5 a 20 % en peso de dicho ligante.

10 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde en la etapa a) la emulsión de ligante formador de película comprende un látex de un polímero de caucho o de plástico.

15 3. Un procedimiento según la reivindicación 2, donde el producto químico finamente dividido se encuentra en forma de polvo seco.

20 4. Un procedimiento según la reivindicación 3, donde el producto químico en forma de polvo finamente dividido se mezcla íntimamente con agua para desaglomerar y mojar al producto químico antes de combinar este último con la emulsión de ligante.

25 5. Un procedimiento según la reivindicación 2, donde el producto químico finamente dividido se encuentra en forma de torta de filtración húmeda.

6. Un procedimiento según la reivindicación 2, donde el producto químico finamente dividido se forma mediante molienda en mojado del producto químico grosero.

30 7. Un procedimiento según la reivindicación 2, donde el producto químico de formulación tiene un tamaño de par

1 tícula inferior a unas 250 micras.

8. Un procedimiento según la reivindicación 7, donde el producto químico de formulación tiene un tamaño de partícula inferior a unas 50 micras.

5 9. Un procedimiento según la reivindicación 2, donde el látex polimérico es látex de caucho natural.

10. Un procedimiento según la reivindicación 2, donde el látex polimérico se prepara mediante un proceso de polimerización en emulsión.

10 11. Un procedimiento según la reivindicación 10, donde el látex polimérico está seleccionado entre el grupo formado por látex de polibutadieno; copolímeros de butadieno y uno o más comonómeros como estireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo, vinilpiridina, y derivados de butadieno y un ácido carboxílico; polímeros de butadieno sustituido; copolímeros de acetato de vinilo y etileno; poli(cloruro de vinilo); poli(cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno); poli(cloruro de vinilideno) y copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno.

15 12. Un procedimiento según la reivindicación 2, donde el polímero se prepara mediante un proceso de polimerización en solución y posteriormente se emulsifica para formar el látex.

20 13. Un procedimiento según la reivindicación 12, donde el látex polimérico está seleccionado entre el grupo formado por látex de EPDM, EPR, polietileno oxidado, poliisobutileno, caucho butílico, poliisopreno, copolímeros de bloque de estireno y butadieno y cauchos termoplásticos.

25 14. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde en la etapa a) la emulsión de ligante formador de pe-
30

1 lícula comprende un látex de un polímero de caucho o de plástico y una emulsión de un plastificante del polímero.

5 15. Un procedimiento según la reivindicación 14, donde el producto químico finamente dividido se encuentra en forma de polvo seco.

10 16. Un procedimiento según la reivindicación 15, donde el producto químico de formulación en forma de polvo finamente dividido se mezcla íntimamente con agua para desaglomerar y mojar a dicho producto químico antes de combinarlo con la emulsión de ligante.

17. Un procedimiento según la reivindicación 14, donde el producto químico finamente dividido se encuentra en forma de torta de filtración húmeda.

15 18. Un procedimiento según la reivindicación 14, donde el producto químico finamente dividido se forma por molienda en mojado del producto químico grosero.

19. Un procedimiento según la reivindicación 14, donde el producto químico de formulación tiene un tamaño de partícula inferior a unas 250 micras.

20 20. Un procedimiento según la reivindicación 19, donde el producto químico de formulación tiene un tamaño de partícula inferior a unas 50 micras.

25 21. Un procedimiento según la reivindicación 14, donde el látex polimérico es un látex de caucho natural.

22. Un procedimiento según la reivindicación 14, donde el látex polimérico se prepara mediante un proceso de polimerización en emulsión.

30 23. Un procedimiento según la reivindicación 22, donde el látex polimérico está seleccionado entre el grupo formado por látex de polibutadieno; copolímeros de butadie-

1 no; y uno o más comonómeros como estierno, acrilonitrilo,
metacrilato de metilo, vinilpiridina y derivados de buta-
dieno y un ácido carboxílico; polímeros de butadieno sus-
tituido; copolímeros de acetato de vinilo y etileno; poli-
5 (cloruro de vinilo); poli(cloruro de vinilo-cloruro de vi-
nilideno); poli(cloruro de vinilideno) y copolímero de
acrilonitrilo-butadieno-estireno.

24. Un procedimiento según la reivindicación 14,
donde el polímero se prepara mediante un proceso de poli-
10 merización en solución y posteriormente se emulsifica para
formar el látex.

25. Un procedimiento según la reivindicación 24,
donde el látex polimérico está seleccionado entre el grupo
formado por látex de EPDM, EPR, polietileno oxidado, poli-
15 isobutileno, caucho butílico, poliisopreno, copolímeros de
bloque de estireno y butadieno y cauchos termoplásticos.

26. Un procedimiento según la reivindicación 14,
donde el ligante contiene menos de alrededor del 98 % en
20 peso del plastificante.

27. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA TRANSPARENCIA DEL SUERO
25 PRODUCIDO DURANTE LA COPRECIPITACION DE UN PRODUCTO QUIMI-
CO.

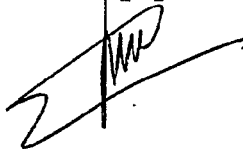
25

30

1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de setenta y nueve
páginas mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

5 Madrid, 19 julio 1.978

BERNARDO UNGRIA
P.P.



10

15

20

25

30

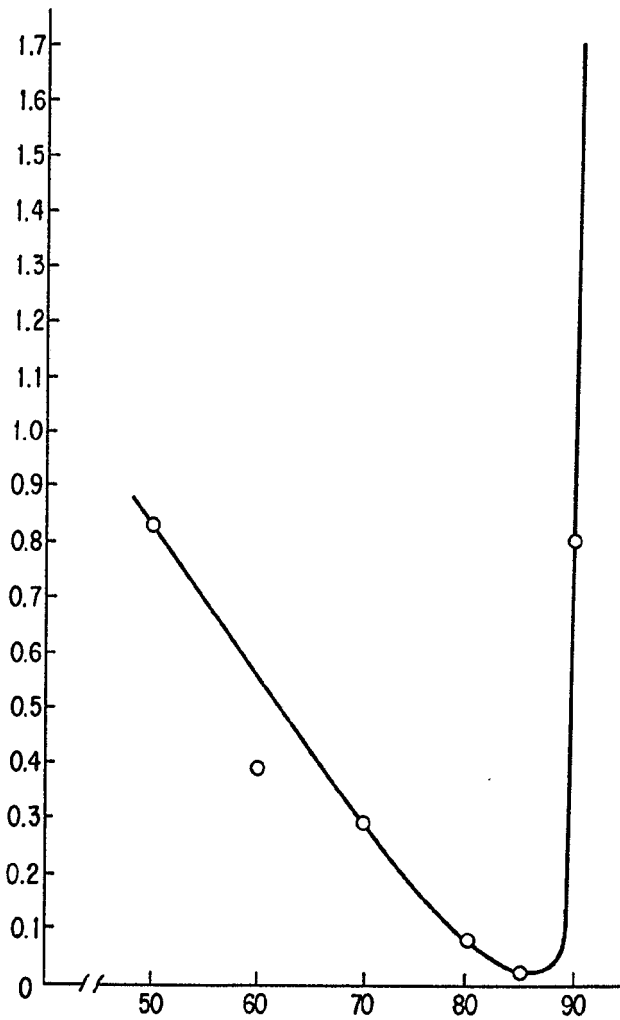


FIG.1

ESCALA VARIABLE
Madrid, 19 julio 1.978
BERNARDO UNGRIA
p.p.

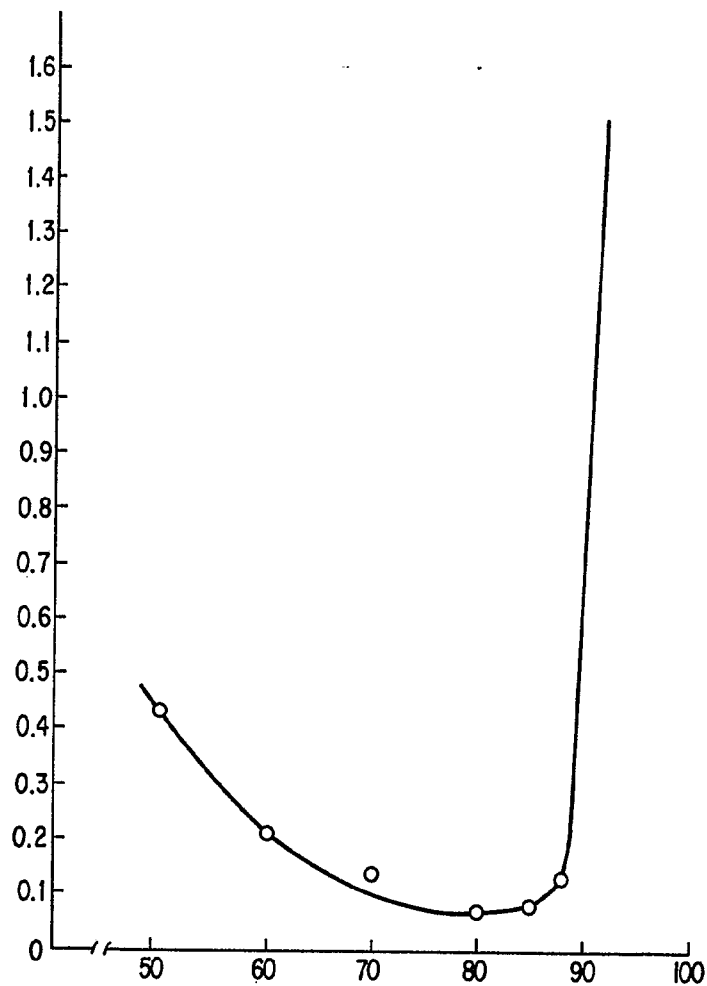


FIG.2

ESCAIA VARIABLE
Madrid, 19 julio 1.978
BERNARDO UNGRIA
P.P.

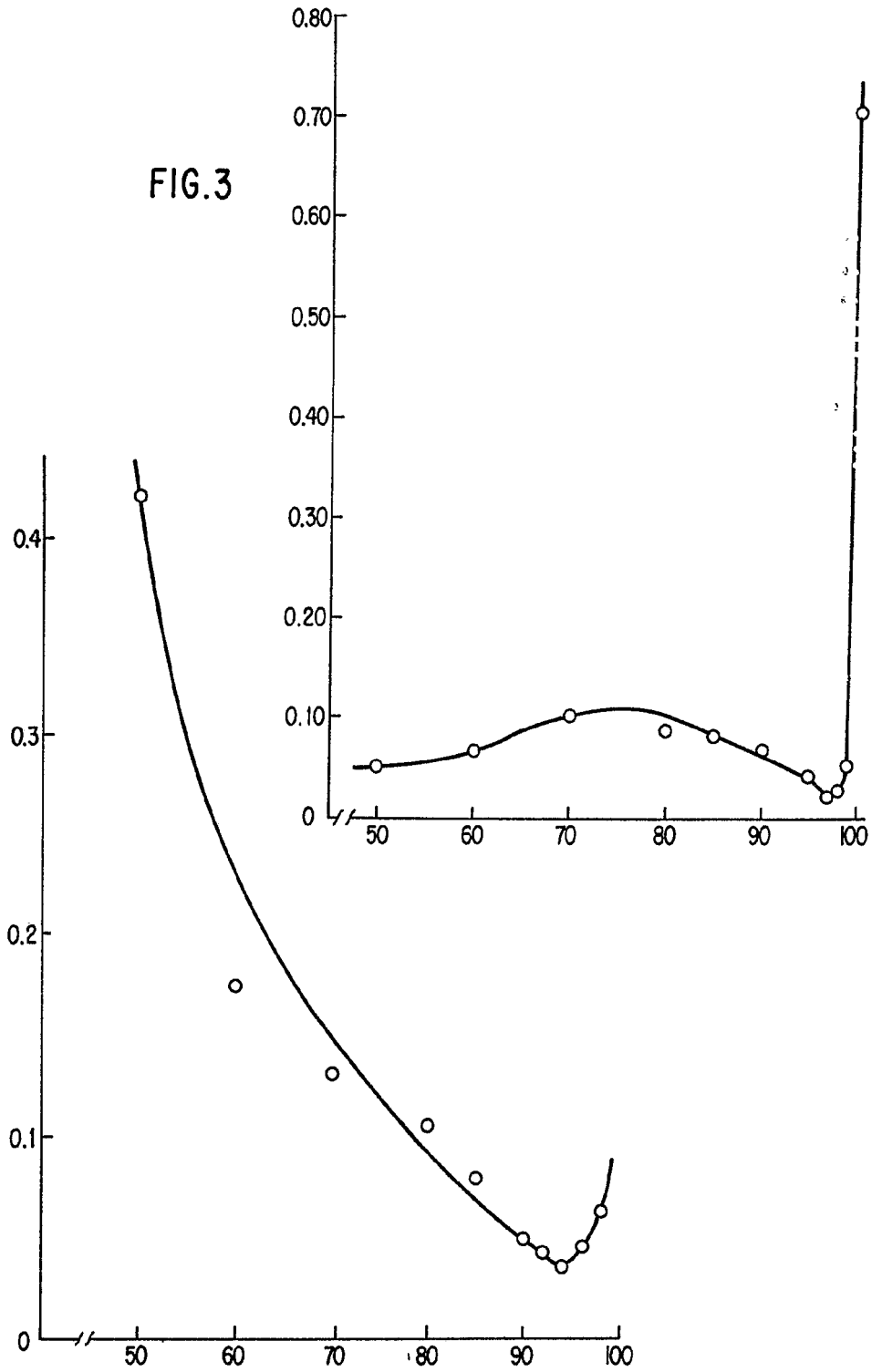
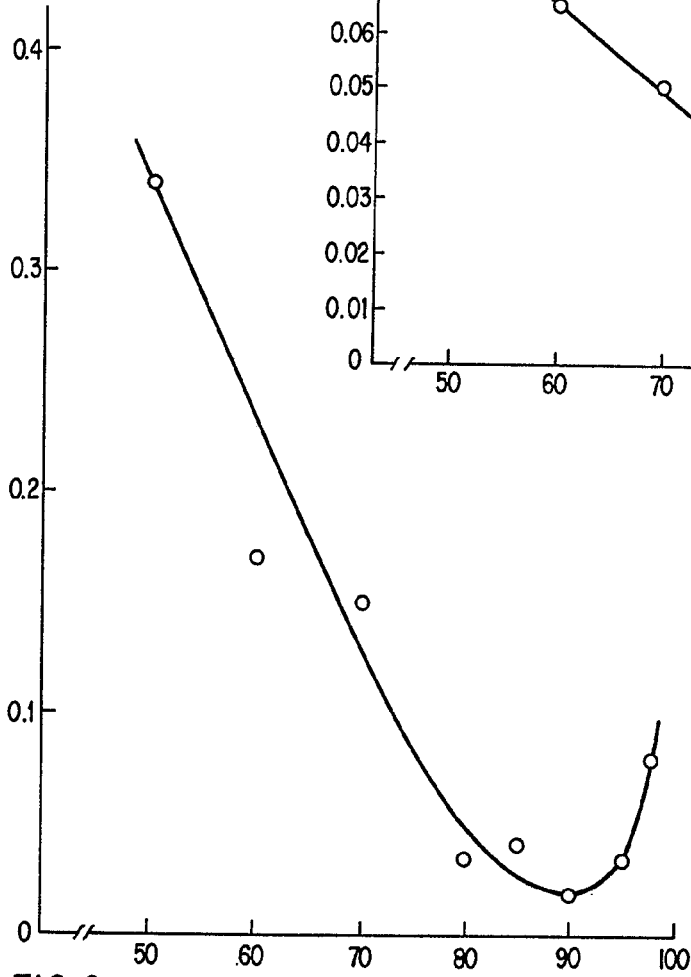
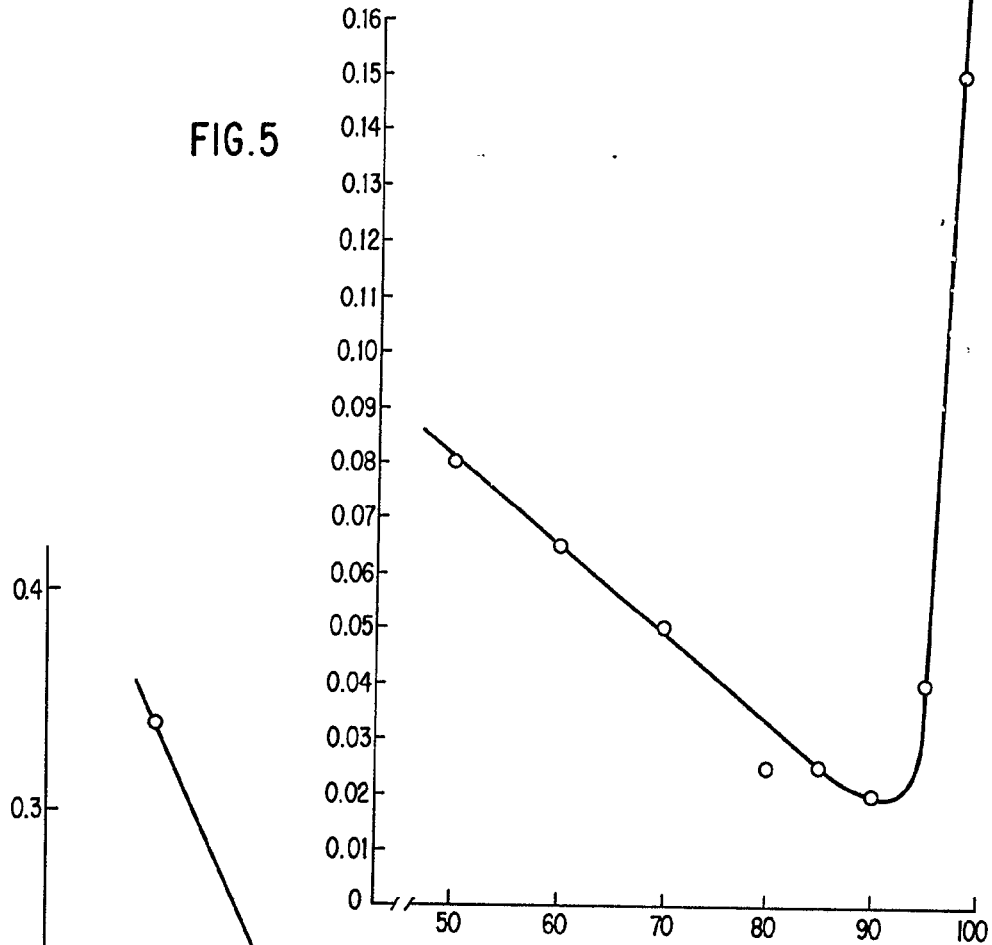


FIG. 4

ESCALA VARIABLE
Madrid, 19 julio 1, 1978
BERNARDO, UNGRIA
p.p.



ESCALA VARIABLE
Madrid, 19 julio 1.978
BERNARDO JIMENEZ

[Handwritten signature]
P.E.

FIG.7

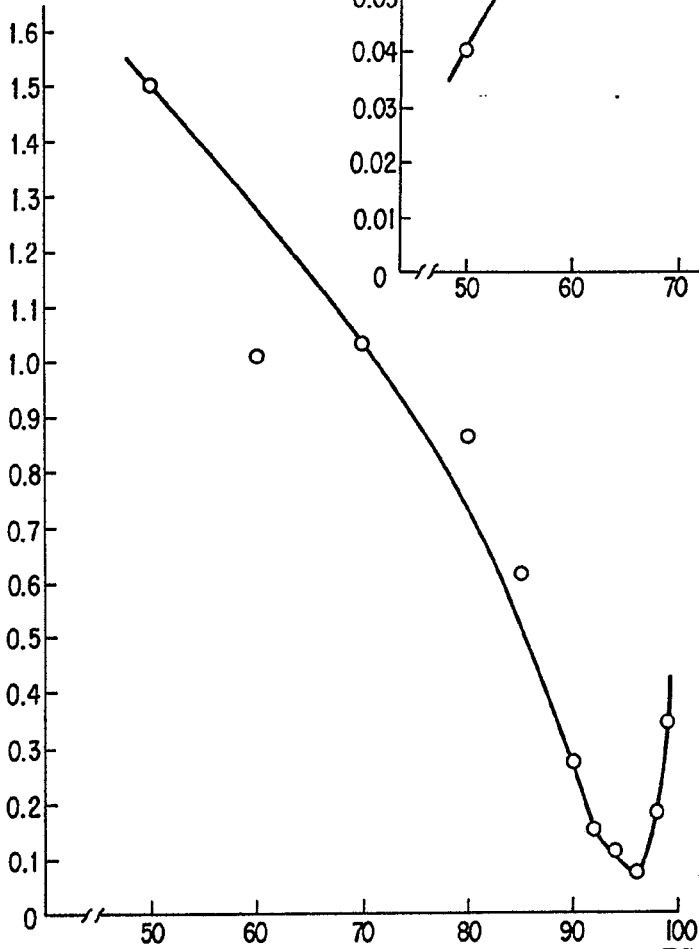
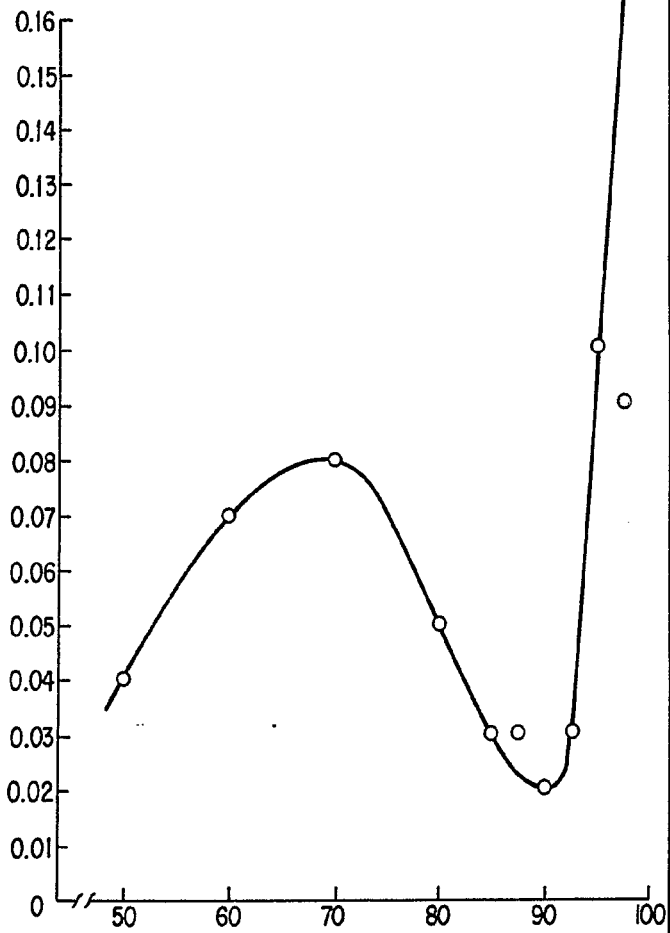


FIG.8

ESCALA VARIABLE
Madrid, 19 julio 1978
BERNARDO UNGER

p.p.

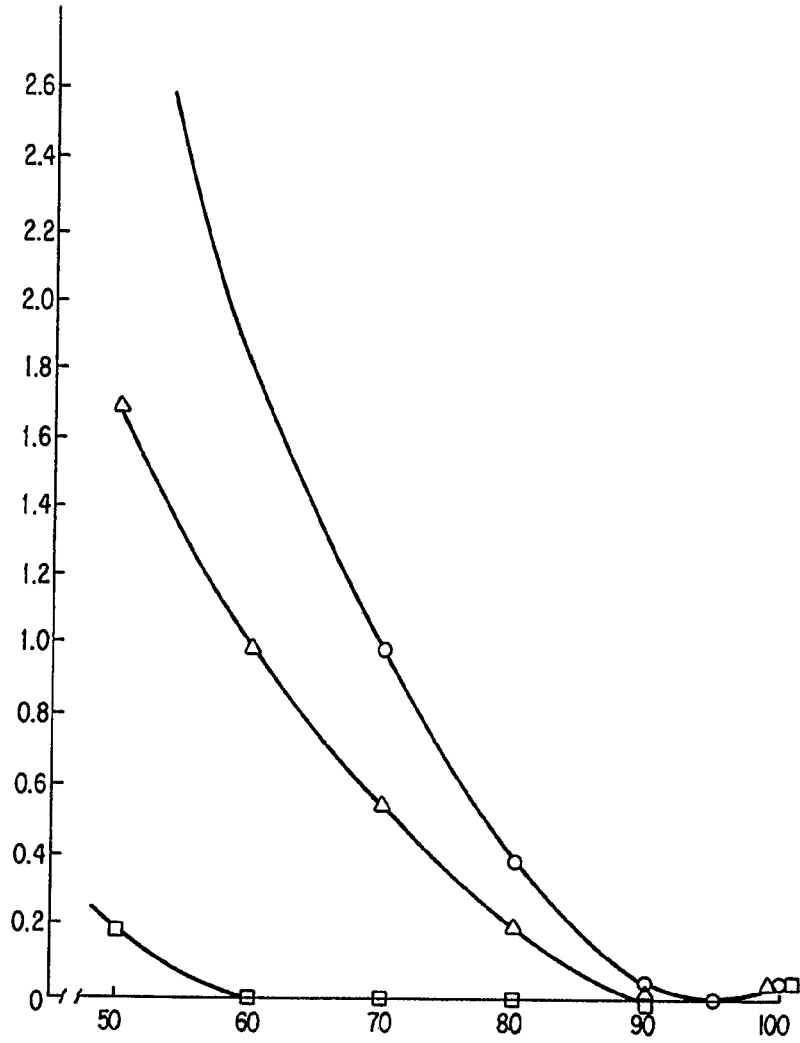


FIG. 9

ESCALA VARIABLE
Madrid, 19 julio 1.978
BERNARDO UNGRIA
P.D.

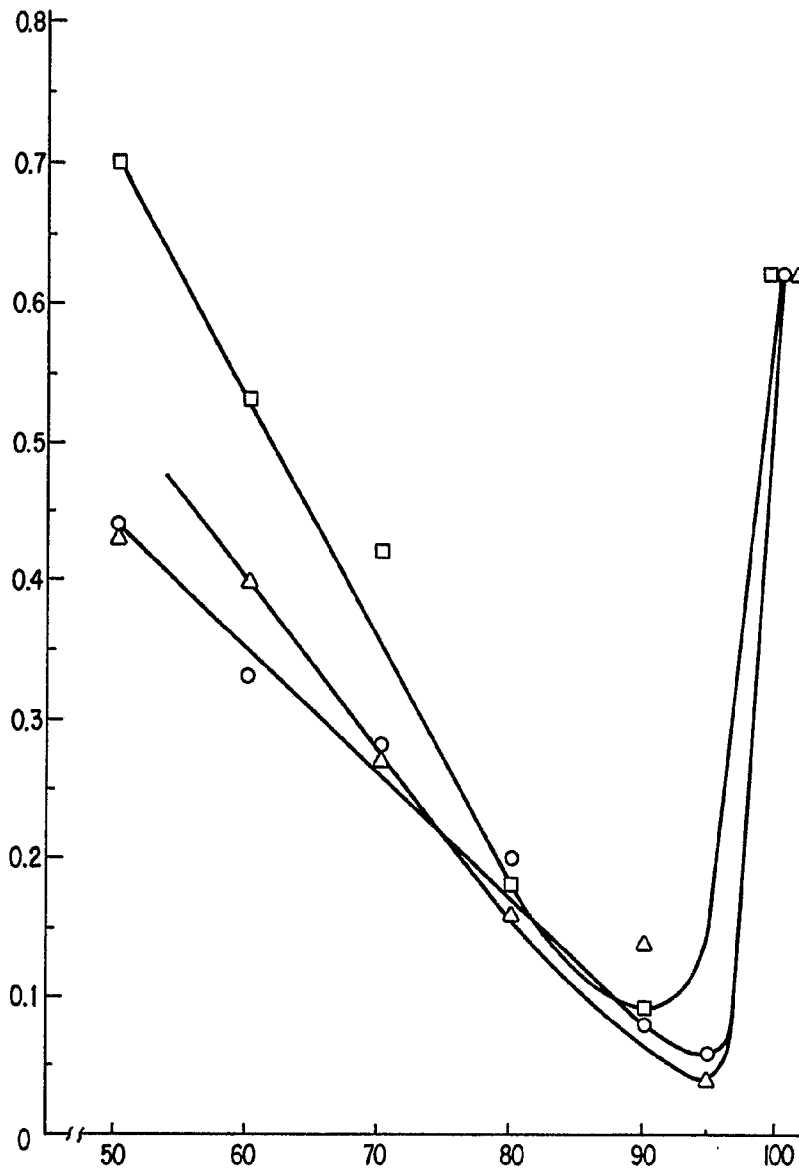


FIG. 10

ESCAIA VARIABLE
Madrid, 19 julio 1.978
BERNARDO UNGRIA
p.p.