

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

|                            |                |         |
|----------------------------|----------------|---------|
| (19) ES                    | (11) NUMERO    | (10) A1 |
| (21)                       | 2.780.21       |         |
| (22) FECHA DE PRESENTACION | 17 abril 1.979 |         |

**PATENTE DE INVENCION**

|   |                                  |                                     |
|---|----------------------------------|-------------------------------------|
| (30) PRIORIDADES:   |                                  |                                     |
| (31) NUMERO   | (32) FECHA                       | (33) PAIS                           |
| 820.557   | 29 julio 1.977                   | USA                                 |
| (47) FECHA DE PUBLICIDAD  | (51) CLASIFICACION INTERNACIONAL | (62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISORIA |
|   | C08 S3/20                        | 471.880 del 19.7.1978               |
| (64) TITULO DE LA INVENCION   |                                  |                                     |
| UN PROCEDIMIENTO PARA AUMENTAR LA TRANSPARENCIA DEL SUERO PRODUCIDO DURANTE LA PREPARACION Y COPRECIPITACION DE UN PRODUCTO QUIMICO |                                  |                                     |
| (71) SOLICITANTE (S)  |                                  |                                     |
| WYROUGH AND LOSER, INC.   |                                  |                                     |
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE   |                                  |                                     |
| 1008 Whitehead Road. Ext. Trenton, New Jersey 08638 EE.UU.  |                                  |                                     |
| (72) INVENTOR (ES)  |                                  |                                     |
| THOMAS JOSEPH LEO Y ANDERS HJALMAR JOHANSSON.   |                                  |                                     |
| (73) TITULAR (ES)   |                                  |                                     |
| El mismo solicitante.   |                                  |                                     |
| (74) REPRESENTANTE  |                                  |                                     |
| DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU.  |                                  |                                     |

1

RESUMEN DE LA INVENCION

5

10

Productos de un proceso de coprecipitación que están constituidos por (i) suero esencialmente transparente y (ii) partículas friables homogéneas, sin polvo, esencialmente no pegajosas, de un producto químico para la formulación de caucho o plásticos, predispersado, que están constituidas por alrededor de 80 a 99,5 % en peso de dicho producto químico y alrededor de 0,5 a 20 % en peso de un ligante formador de película constituido por un caucho o un polímero plástico, donde prácticamente la totalidad de las partículas del compuesto químico de formulación tienen como mínimo un tamaño de 0,05 micras y donde ninguno de los productos químicos de formulación utilizados es un agente reforzante ni un diluyente de los materiales de caucho o plástico.

15

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Campo de la invención

20

25

Esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de productos químicos predispersados en presencia de un suero esencialmente transparente. Más especialmente, la invención se refiere a un procedimiento para la coprecipitación de un producto químico de formulación de cauchos o plásticos con una emulsión ligante que contiene un látex de un caucho o de un polímero plástico, para producir una composición química predispersada homogénea y un suero con mayor transparencia.

30

Descripción de la técnica anterior

En la manufactura de artículos de caucho o plástico, es necesario agregar diversos productos químicos de formulación de cauchos o plásticos, tales como agentes reticulantes, activantes, acelerantes, antidegradantes, agentes vulcanizantes,

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  
20           a mala capacidad de transformación y a reacciones previas.  
          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 polí-  
          meros hidrocarbonados no polares de alto peso molecular y  
25           se aglomeran en partículas grandes en lugar de dispersarse  
          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 incon-  
venientes. Se han seguido tres vías principales para produ-  
cir 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 me-  
diante 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 aglo-  
merados. Los preparados en pasta extruída, a no ser que se  
preparan con polímeros de peso molecular muy bajo o semiflú-  
15 dos, son muy duros y difíciles de dispersar, especialmente  
en ciclos cortos de mezclado. Estas pastas habitualmente con-  
tienen jabones y agentes tensoactivos que evitan su desesta-  
bilización durante la preparación, que afectan adversamente  
a propiedades tales como el hinchamiento en agua del produc-  
to final. También contienen los electrolitos y jabones utili-  
20 zados para preparar el látex. En las patentes estadounidenses  
2.640.088 y 3.012.985 se describen productos en pasta se-  
ca de este tipo.

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 plastifi-  
cante, 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  
mezcla con un látex y la mezcla resultante se coagula y este  
5 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-  
tente canadiense nº 457.146, se coprecipitan pigmentos con  
15 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-  
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-  
persado debe c o n t e n e r más de alrededor del 80 % del peso  
25 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-  
tes o estabilizantes para prolongar la duración en almacena-  
30

1 miento del producto.

5 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 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 suficiente del catión metálico deseado para formar el producto químico deseado y coagular la emulsión de ligante.

10 Las composiciones químicas predispersadas preparadas de acuerdo con esta invención son partículas friables homogéneas, esencialmente no pegajosas y sin polvo, que pueden 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 tetrametiluram 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 estabilizantes 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 retic-  
5 culantes, agentes vulcanizantes, activantes, acelerantes,  
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-  
10 ficadores de la vulcanización, pigmentos y similares, que  
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,  $\alpha, \alpha'$ -bis(t-butilperoxi)diisopropilbenceno,  
15 dibenzoil-p-quinon-dioxima, paraquinondioxima, 4,4'-ditio-  
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-  
tjourea, dibutiltjourea, etilentjourea, dimetilditiocarbama-  
20 to de cinc, dietilditiocarbamato de cinc, dibencilditio-  
carbamato 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-  
25 tilitiuram, hexasulfuro de dipentametilentiouram, N-1-butyl-  
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, dibutilditiocarbato de  
5 níquel, 4,4'-butiliden-bis(6-ter-butyl-m-cresol), N-fenil-  
 $\beta$ -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 quí-  
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 quími-  
25 co 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.

30        La composición de la emulsión de ligante que contiene  
un látex polimérico que se mezcla con el producto químico de  
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  
algo del látex de un polímero que está siendo considerado pa-  
5 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-  
25 merización en emulsión, incluidos, por ejemplo, polibutadie-  
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 acrilo-  
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-  
butadieno-estireno (ABS) y (3) son producidos por un proceso  
5 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  
expulsando el disolvente orgánico. Son ejemplos de estos po-  
límeros el EPDM, EPR, polietileno oxidado, poliisobutileno,  
10 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-  
riales identificados como cauchos termoplásticos (TPR). El  
látex polimérico es preferiblemente estabilizado aniónicamen-  
15 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  
del caucho y de los plásticos. Son ejemplos de plastificantes  
25 adecuados los aceites aromáticos, nafténicos y parafínicos,  
parafinas, ceras, ésteres ftálicos, ésteres de ácidos adípi-  
co, azelaico y sebácico, ftalato de di-2-etilhexilo, ftalato  
de dioctilo (DOP), fosfato de tricresilo (TCP) y otros fosfa-  
tos orgánicos y poliésteres de ácidos glicoldicarboxílicos.  
30 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 tama-  
ño de partícula y del peso específico del producto químico  
que ha de ser dispersado, de la naturaleza del producto quí-  
mico 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 plastifican-  
te 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 satis-  
factorio cuando se prepara con un ligante totalmente polimé-  
15 rico. 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 efec-  
to es reducir el peso molecular promedio del sistema ligan-  
te aumentando con ello su capacidad de formar una predisper-  
20 sión homogénea. En lugar de utilizar un plastificante para  
reducir el peso molecular promedio del ligante, puede em-  
plearse 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  
25 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  
30 de manipular. En el límite superior, uno se aproxima a la

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-  
25 lantes típicos para las emulsiones aniómicamente estabiliza-  
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  
coagulará completamente. Por lo tanto, para obtener un suero  
5 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  
una de las partículas entre en contacto con aquél. Se ha en-  
10 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,  
a grandes concentraciones de producto químico, no solamente  
15 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  
cantidad de plastificante empleada y el tamaño de partícula,  
20 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  
separa físicamente del producto químico predispersado. Se  
25 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  
y similares.  
30

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  
5 químico. El fino tamaño de partícula de las tortas de filtra-  
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  
10 en este procedimiento elimina la molienda en seco y la mani-  
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-  
titiocarbamato de cobre; los tiazoles, como benzotiazilsulfuro  
25 de cinc y los xantatos, como isobutilxantato de cinc. Tam-  
bién se cree que los compuestos como los tiurams y las sulfen-  
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 esté 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.

          La transparencia del suero puede ser observada por co-  
precipitación de un producto químico de formulación y un li-  
30           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-  
nocido 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 $\mu$  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 predo-  
minantemente 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 predis-  
persión y más rápida sería la incorporación. También se es-  
peraba que cuanto más producto químico contuviera la predis-  
persión, 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 superio-  
res a 80 % en peso aproximadamente, era menor que los tiem-  
10 pos de incorporación de las predispersiones que contenían más  
ligante o del producto químico pulverizado seco.

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

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-  
sión de peróxido preparada mecánicamente es alrededor del  
25 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-  
tántáneo o a vacío para reducir la historia térmica del pro-  
30 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 ligan-  
tes a grandes concentraciones de producto químico, debido a  
sus temperaturas de descomposición relativamente bajas. Sin  
embargo, se ha encontrado que pueden coprecipitarse altas  
10 concentraciones de estos agentes espumantes de acuerdo con  
el procedimiento de esta invención, debido a su pequeña his-  
toria térmica. La historia térmica de cualquier composición  
química predispersada preparada de acuerdo con este procedi-  
miento puede mantenerse en un mínimo absoluto mezclando to-  
dos los ingredientes en frío y secando instantáneamente, a  
15 vacío o por congelación el producto predispersado.

Una apreciación más completa de la invención será po-  
sible mediante los siguientes ejemplos específicos y las fi-  
guras 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 siguien-  
tes soluciones coagulantes comunes, salvo indicación en con-  
trario. La solución coagulante de ácido sulfúrico se prepa-  
ró 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 hepta-  
hidrato de sulfato de cinc en un galón (3,78 litros) de  
agua y la solución coagulante de sulfato magnésico se prepa-  
ró disolviendo 64,5 g de sales Epsom en un galón (3,78 li-  
30 tros) de agua. Los ejemplos siguientes no se dan para limi-

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 predispersadas que comprendían diferentes concentraciones de producto químico y ligante, de acuerdo con los procedimientos aquí indicados y se observó la transparencia de los sueros producidos por coprecipitación de las mismas.

10 Se prepararon siete composiciones químicas predispersadas 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, 15 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 calidad del producto e influye en la concentración de sólidos en suspensión en el suero, la cantidad total de agua utilizada en una serie dada debe mantenerse lo más constante posible. La cantidad total de agua incluye la fase acuosa del látex, la fase acuosa de la emulsión de plastificante cuando ésta se emplea, el agua de dilución y cualquier agua utilizada para lavar las paredes del mezclador después de cada 20 operación.

25 La cantidad total de agua utilizada en esta serie fue de 160 ml que era la cantidad requerida para cubrir adecuadamente las paletas de una mezcladora Waring con una capacidad de un cuartillo (1,13 litros). El agua utilizada para 30 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 exprimible 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 mezcladora 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 carga superior Mettler modelo P1210 y se transfiere al vaso de  
15           la mezcladora Waring. Alternativamente, el producto químico puede ser pesado directamente en el vaso de la mezcladora. 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 agregan antes de la adición de los productos químicos hidrófobos, el grado de agitación requerido para producir una mezcla homogénea causa la desestabilización mecánica de las  
25           emulsiones de ligante, dando lugar a la formación intermedia de aglomerados de producto químico unidos entre sí con  
30           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 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.

25

30

1                   Inmediatamente después de agitar en la mezcladora,  
la mezcla se vierte a través de un tamiz de acero inoxidable.  
5                   Como el tamaño de partícula es cada vez más pequeño y  
se aproxima al tamaño de partícula del producto químico no  
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  
10                   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  
de 250 micras o 60 mallas, para separar la composición química  
predispersada del suero. Generalmente, la falta de transparencia  
15                   observada a bajas concentraciones de producto químico  
en la predispersión es debida predominantemente a la presencia  
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  
20                   vierte después en un tubo de ensayo especial para uso en un  
espectrofotómetro Bausch & Lomb Spectronic 20. Después se mide  
la absorbancia del suero a 600 m $\mu$  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

| Porcentaje en peso de óxido de cinc | Peso de óxido de cinc (g) | Peso de látex SBR (g) | Agua de dilución (ml) | Coagulante (ml) | Absorbancia del suero |
|-------------------------------------|---------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|
| 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<br>peso del óxi-<br>do de cinc | Peso del óxi-<br>do de cinc,<br>(g) | Peso del látex<br>SBR<br>(g) | Peso de la emul-<br>sión de aceite<br>(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<br>peso del óxi-<br>do de cinc | Agua de di-<br>lución<br>(ml)       | Coagulan-<br>te<br>(ml)      | Absorbancia<br>del<br>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  
5            aceite presenta su transparencia óptima y es sustancialmente  
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-  
10           ción mediante el uso de más coagulante durante toda la se-  
rie.

### EJEMPLO 3

          Utilizando el procedimiento del Ejemplo 1 anterior,  
se prepararon 10 composiciones químicas predispersadas con-  
15           teniendo 50, 60, 70, 80, 85, 90, 95, 97, 98 y 99 % en peso  
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-  
30           raciones con los resultados dados en la siguiente Tabla III.

1

TABLA III

| Porcentaje en peso de azufre. | Peso de azufre, (g) | Peso de látex SBR (g) | Agua de dilución (ml) | Coagulante, (ml) | Absorbancia del suero |      |
|-------------------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|------------------|-----------------------|------|
| 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                                      |
|    | 98                                  | 24,5                       | 1,89                          | 0,5                                      |

25

30

|    | <u>Porcentaje en peso de azufre</u> | <u>Agua de dilución (ml)</u> | <u>Coagulante (ml)</u> | <u>Abosrbancia 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  
lavarón 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  
5 cada una de las ocho operaciones. Los datos obtenidos se en-  
cuentran en la siguiente Tabla V:

TABLA V

|    | Porcentaje<br>en peso de<br>producto quí-<br>mico | Peso de<br>producto<br>químico<br>(g) | Peso del<br>látex<br>(g) | Agua de<br>dilu-<br>ción,<br>(ml) | Coagu-<br>lante<br>(ml) | Absorbancia<br>del<br>suero |
|----|---|---------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| 10 | 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                       |
| 15 | 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                        |

20 La Figura 5 es una representación de estos datos. Co-  
mo puede observarse en la figura, el suero producido por coa-  
gulación de mezclas de etilentiourea y látex policloropreno  
presenta la transparencia óptima y es sustancialmente trans-  
parente cuando la composición química predispersada contiene  
alrededor de 90 % en peso de etilentiourea y alrededor de  
25 10 % en peso de policloropreno.

EJEMPLO 6

30 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 etilen-  
tiourea a una mezcladora que contenía el látex de policloro-  
preno (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 apro-  
piada de la solución coagulante de sulfato magnésico. Después  
las mezclas se agitaron durante 60 segundos más, se lavaron  
las paredes del vaso de la mezcladora e inmediatamente des-  
10 pués 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 | Porcentaje en<br>peso de produc-<br>to químico | Peso de pro-<br>ducto quími-<br>co (g) | Peso del<br>látex<br>(g) | Peso de emul-<br>sión DOP<br>(g) |
|----|--|--|--------------------------|----------------------------------|
|    | 50   | 12,5                                   | 18,76                    | 12,5                             |
|    | 60   | 15,0                                   | 15,00                    | 10,0                             |
|    | 70   | 17,5                                   | 11,26                    | 7,5                              |
| 20 | 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 (TUEK, 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

|    | <u>Porcenta</u><br><u>je en pe</u><br><u>so de pro</u><br><u>ducto quí</u><br><u>mico</u> | <u>Peso de</u><br><u>producto</u><br><u>químico</u><br><br><u>(g)</u> | <u>Peso de</u><br><u>látex</u><br><br><u>(g)</u> | <u>Agua de</u><br><u>dilución</u><br><br><u>(ml)</u> | <u>Coagulan</u><br><u>te</u><br><br><u>(ml)</u> | <u>Absorban</u><br><u>cia del</u><br><u>suero</u> |
|----|---|---|--|--|---|---|
| 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  
 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  
 15 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 inmediatamen-  
 te 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<br/>peso de azu-<br/>fre</u> | <u>Peso de azu-<br/>fre<br/>(g)</u> | <u>Peso de<br/>látex<br/>(g)</u> | <u>Peso de emul-<br/>sión DOP<br/>(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 20 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

25 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 30 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 <sup>1</sup>     | 7,41                  |
| T(DPG)D-65 <sup>2</sup> | 1,26                  |
| E(M)D-75 <sup>3</sup>   | 2,16                  |

25 <sup>1</sup> Una Poly-dispersión<sup>(R)</sup> de 85 % de óxido de cinc en un li-  
gante de SBR.

<sup>2</sup> Una Poly-dispersión<sup>(R)</sup> de 65 % de difenilguanidina en un  
ligante de EPDM.

30 <sup>3</sup> Una Poly-dispersión<sup>(R)</sup> de 75 % de mercaptobenzotiazol en  
un ligante de EPR.

También se molió la misma cantidad de azufre sin tratar en un material de caucho sin vulcanizar de manera que pudieran compararse las velocidades de incorporación. En todos 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

| Porcentaje en peso de azufre | Peso de azufre (g) | Peso de látex (g) | Agua de dilución (ml) | Coagulante (ml) | Tiempo de incorporación (segundos) |
|------------------------------|--------------------|-------------------|-----------------------|-----------------|------------------------------------|
| 75                           | 18,75              | 32,6              | 132                   | 19              | 35                                 |
| 88                           | 22                 | 15,6              | 148                   | 9               | 22                                 |
| 90                           | 22,5               | 13,0              | 150                   | 7,5             | 25                                 |
| 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                                 |

Se esperaba que cuanto más ligante contuviera la predispersión, 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, cuanto más azufre contuviera la predispersión, más similar físicamente al azufre en polvo seco se volvería la predispersión y el tiempo de incorporación se aproximaría al observado con el azufre sin tratar. Sin embargo, bastante inesperadamente, se halló 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

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:

30

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<br>je en pé<br>so de azu<br>fre | Peso de<br>azufre<br>(g) | Peso de<br>látex<br>(g) | Agua de<br>dilución<br>(ml) | Coagu-<br>lante<br>(ml) | Absorbancia<br>del<br>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<br>(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 obtenidos, 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 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 el tiempo requerido para 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 incorporación. Los tiempos de incorporación observados para cada operación y las resistencias a la tracción de los vulcanizados resultantes se encuentran en la Tabla XIII:

TABLA XIII

| Porcentaje en peso de azufre | Tiempo de incorporación (segundos) | Resistencia a la tracción (psi, kg/cm <sup>2</sup> ) |
|------------------------------|------------------------------------|--|
| 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

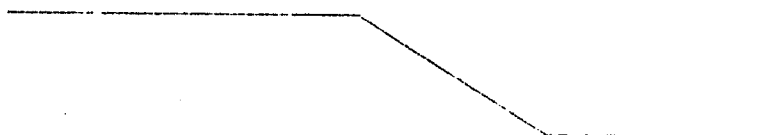
30 Como puede observarse en la Tabla XIII, se halló inesperadamente, como en los Ejemplos 9 y 10 anteriores, que a

1 medida que aumentaba la cantidad de azufre en la predisper-  
sión, el tiempo de incorporación no aumentaba ni se aproxi-  
maba 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 alcan-  
za 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 filtra-  
15 ción húmedas de dimetilditiocarbamato de cinc (Vulcacure ZM,  
42,0 % TS, Alco Chemical Co.), dietilditiocarbamato de cinc  
(Vulcacure ZE, 52,7 % TS, Alco Chemical Co.) y dibutilditio-  
carbamato de cinc (Vulcacure ZB, 55,0 % TS, Alco Chemical  
Co.) se combinaron directamente con un látex de un copolí-  
mero de estireno-butadieno (SBR tipo 1500, 19,8 % TS) sin  
20 diluirlo y se agitaron. Se utilizaron alrededor de 50 ml de  
una solución de sulfato de cinc 0,06 M para coagular cada  
mezcla. El tamaño de partícula fina de las tortas de filtra-  
ción húmedas produjo una buena dispersión en el látex me-  
diante suave agitación con una espátula y produjo una predis-  
25 persión muy fina por coagulación. Los datos de las composi-  
ciones químicas predispersadas se encuentran en la siguien-  
te Tabla XIV.

30



1

TABLA XIV

| <u>Ejemplo n°</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 n°</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

1

EJEMPLO 16

5

10

15

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 15 anterior, se diluyen 50,1 g de una solución al 40 % de dimetilditiocarbamato 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 estireno-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 cobre (Fisher Scientific). El cobre se agrega en exceso sobre el necesario para formar el dimetilditiocarbamato de cobre y para coagular el látex. La composición química predispersada que contiene 85 % en peso de dimetilditiocarbamato de cobre se filtra, se lava para eliminar el exceso de cobre y se seca.

EJEMPLO 17

20

25

30

Como la predispersión seca del Ejemplo 16 es más dura de lo deseable, se preparó una predispersión extendida con aceite de dimetilditiocarbamato de cobre. Se agregaron 200 ml de agua a 25,0 g de una solución de dimetilditiocarbamato sódico al 40 % y el pH se ajustó a 7-8 con ácido sulfúrico diluido. A esta solución diluida se agregaron 4,7 g de un látex de un copolímero de estireno-butadieno (SBR tipo 1500 19,8 % TS) y 3,8 g de una emulsión de aceite de petróleo aromático (25 % de Sundex 790). Esta mezcla se coaguló después por adición de unos 50 ml de una solución que contenía 5,0 g de cloruro de cobre, con agitación. La composición química predispersada que contenía 85 % en peso de dimetilditiocarbamato 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(bencenosulfonilhidrazida) (Celogen OT, Uniroyal), dinitrosopentametilentetraminas (Opex 93, Stepan Chemical Co.) y Unical 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  
2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina polimerizada (Agerite  
5 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 añaa-  
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

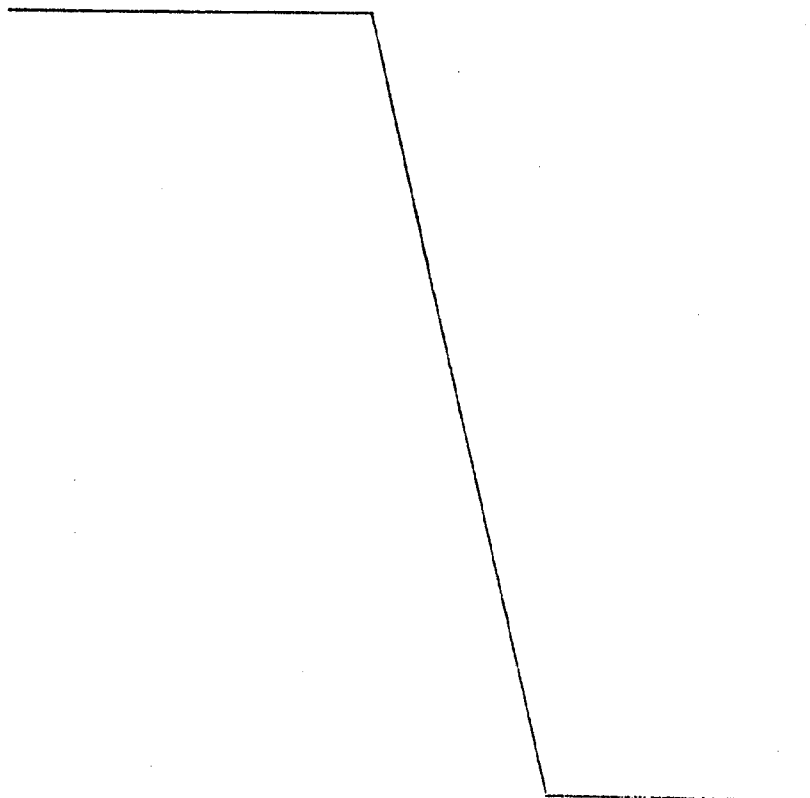


TABLA XV

| Ejemplo n.º | Producto químico de formulación            | Polímero(s)                        | Plastificante        | Solución coagulante | Porcentaje en peso de ducto químico | Porcentaje en peso de polímero(s) | Porcentaje en peso de plastificante |
|-------------|--|------------------------------------|----------------------|---------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| 22          | MBTS                                       | SBR 1500                           | -                    | ácido sulfúrico     | 85                                  | 15                                | -                                   |
| 23          | TUEX                                       | SBR 1502 <sup>1</sup>              | -                    | sulfato de cinc     | 85                                  | 15                                | -                                   |
| 24          | Sulfasan R <sup>2</sup>                    | SBR 1502                           | -                    | sulfato de cinc     | 85                                  | 15                                | -                                   |
| 25          | Vultac Resin <sup>3</sup>                  | Polietileno oxidado <sup>4</sup>   | -                    | sulfato de cinc     | 95                                  | 5                                 | -                                   |
| 26          | Vultac Resin                               | SBR 1502                           | -                    | sulfato de cinc     | 97,5                                | 2,5                               | -                                   |
| 27          | Tipure R101 <sup>5</sup>                   | HYCAR 1577 <sup>6</sup>            | -                    | 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 M202 <sup>7</sup> | ABSON látex <sup>8</sup> 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<br>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 <sup>9</sup>                       | polietileno oxidado                | -                    | sulfato de cinc     | 80                                  | 20                                | -                                   |

- 1) 19,2 % TS, Copolymer Rubber & Chemical Corp.
- 2) 4,4'-ditiocimorfolina, 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.

1

5

10

15

20

25

30

TABLA XV

| Ejemplo n° | Producto químico de formulación            | Polímero(s)                         | Plastificante        | Solución coagulante |
|------------|--|-------------------------------------|----------------------|---------------------|
| 22         | MBTS                                       | SBR 1500                            | -                    | ácido sulfúrico     |
| 23         | TUEX                                       | SBR 1502 <sup>1</sup>               | -                    | sulfato de c        |
| 24         | Sulfasan R <sup>2</sup>                    | SBR 1502                            | -                    | sulfato de c        |
| 25         | Vultac Resin <sup>3</sup>                  | Polietileno oxidado <sup>4</sup>    | -                    | sulfato de c        |
| 26         | Vultac Resin                               | SBR 1502                            | -                    | sulfato de c        |
| 27         | Tipure R101 <sup>5</sup>                   | HYGAR 1577 <sup>6</sup>             | -                    | sulfato de c        |
| 28         | Tipure R101                                | HYGAR 1577                          | ftalato de di octilo | sulfato de c        |
| 29         | Silicato de plomo básico M202 <sup>7</sup> | ABSON látex <sup>8</sup> 162-29-77  | -                    | ácido sulfúrico     |
| 30         | Silicato de plomo básico M202              | ABSON látex 162-29-77<br>NYsyn 35-5 | -                    | ácido sulfúrico     |
| 31         | Silicato de plomo básico M202              | ABSON látex 162-29-77               | ftalato de di octilo | ácido sulfúrico     |
| 32         | DiCup R <sup>9</sup>                       | polietileno oxidado                 | -                    | sulfato de c        |

- 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 coa-<br>gulante | Porcentaje en<br>peso de pro-<br>ducto químico | Porcentaje<br>en peso de<br>polímero(s) | Porcentaje<br>en peso de<br>plastificante |
|--|--------------------------|--------------------------|--|---|---|
| SBR 1500                               | -                        | ácido sulfúri-<br>co     | 85   | 15                                      | -   |
| SBR 1502 <sup>1</sup>                  | -                        | sulfato de cinc          | 85   | 15                                      | -   |
| SBR 1502                               | -                        | sulfato de cinc          | 85   | 15                                      | -   |
| Polietileno<br>oxidado <sup>4</sup>    | -                        | sulfato de cinc          | 95   | 5                                       | -   |
| SBR 1502                               | -                        | sulfato de cinc          | 97,5   | 2,5                                     | -   |
| HYCAR 1577 <sup>6</sup>                | -                        | sulfato de cinc          | 85   | 15                                      | -   |
| HYCAR 1577                             | ftalato de di-<br>octilo | sulfato de cinc          | 85   | 11,25                                   | 3,75                                      |
| ABSON látex <sup>8</sup><br>162-29-77  | -                        | ácido sulfúrico          | 85   | 15                                      | -   |
| ABSON látex<br>162-29-77<br>Nysyn 35-5 | -                        | ácido sulfúrico          | 85   | 7,5<br>7,5                              | -   |
| ABSON látex<br>162-29-77               | ftalato de di-<br>octilo | ácido sulfúrico          | 85   | 7,5                                     | 7,5                                       |
| polietileno<br>oxidado                 | -                        | sulfato de cinc          | 80   | 20                                      | -   |

ber & Chemical Corp.

ionsanto Co.

L, Pennwalt Corp.

ical Div., United Merchants

, duPont de Nemours & Co.

6 TS, B.F. Goodrich

2,0 % TS, B.F. Goodrich

ércules, 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  
5           Waring y se agitó a la mínima velocidad durante 30 segundos.  
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 dilu-  
ción 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 cor-  
tada 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 se-  
paró 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 toda-  
20 vía más homogénea. Aunque la mezcla sin coagular era compac-  
ta, era de carácter en partículas y exenta de polvo. La mez-  
cla se coaguló con una solución de unos 5 g de alumbre en  
100 ml de agua. Por coagulación se obtuvo un suero sustancial-  
mente transparente. El azufre predispersado se separó del  
suero, se lavó, filtró y secó. La predispersión era un pro-  
25 ducto en partículas y parecía muy homogénea.

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 t a l c a n t i d a d

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,  
se ha encontrado que cuanto menor sea la cantidad de agua  
5 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-  
límero 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 su-  
30 ro se separó del óxido de cinc predispersado y se midió la

1 absorbancia 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 absorbancia 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 absorbancia 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><br><u>% TS</u> | <u>Peso de</u><br><u>azufre</u><br><u>(g)</u> | <u>Peso de</u><br><u>látex</u><br><u>(g)</u> | <u>Agua de di</u><br><u>lución</u><br><u>(ml)</u> | <u>Coagu</u><br><u>lante</u><br><u>(ml)</u> | <u>Absorbancia</u><br><u>del</u><br><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                                       | -  |

15

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  
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.

20

EJEMPLO 36

25

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  
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-

30

1 bla XVII:

TABLA XVII

| Porcenta<br>je en pē<br>so de azu<br>fre | Peso de<br>azufre<br>(g) | Peso de<br>látex<br>(g) | Agua de<br>dilución<br>(ml) | Coagu-<br>lante<br>(ml) | Absorbancia<br>del<br>suero |
|--|--------------------------|-------------------------|-----------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| 5 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-  
lizado como medio filtrante en los ejemplos anteriores. Si  
10 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<br>en peso de<br>predisper-<br>sión quími-<br>ca | Peso de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ |               |              | Coagulante<br>(ml.) |
|---|------------------------------|---------------|--------------|---------------------|
|   | Requerido<br>(g)             | Exceso<br>(g) | Total<br>(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.

30

1

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             |

5

10

| Porcentaje en peso de producto químico en la predispersión | Agua de dilución (ml) | Peso de solución a 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                  |

15

20

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.

25

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.

30

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

30

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

1 apropiada de látex SBR (21,8 % TS) a la mezcla agitada y la  
mezcla resultante se agitó durante 60 segundos más. Para la  
primera serie de operaciones, se agregó a la mezcla una can-  
5 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 $\mu$ . Los datos para la primera serie  
10 de operaciones se encuentran en la Tabla XXI:

TABLA XXI

|    | <u>Porcenta<br/>je en pe<br/>so de azu<br/>fre</u> | <u>Agua de<br/>dilución<br/>(ml)</u> | <u>Peso de<br/>azufre,<br/>(g)</u> | <u>Peso de<br/>látex<br/>(g)</u> | <u>Coagu<br/>lante<br/>(ml)</u> | <u>pH del<br/>suero</u> | <u>Absorban-<br/>cia del<br/>suero</u> |
|----|--|--------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|-------------------------|--|
| 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<br>je en pe<br>so de azu<br>fre | Agua de<br>dilución<br>(ml) | Peso de<br>azufre,<br>(g) | Peso de<br>látex<br>(g) | Coagu<br>lante<br>(ml) | pH del<br>suero | Absorban<br>cia del<br>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<br>je en pe<br>so de azu<br>fre | Agua de<br>dilución<br>(ml) | Peso de<br>azufre,<br>(g) | Peso de<br>látex<br>(g) | Coagu<br>lante<br>(ml) | pH del<br>suero | Absorban<br>cia del<br>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 cur-  
va para estos datos están indicados por pequeños cuadrados.  
Refiriéndonos a la Figura 10, puede observarse que la mejo-  
ra de la transparencia del suero advertida a medida que  
5 aumenta el porcentaje de producto químico en la predisper-  
sión se produce independientemente de la relación de coagu-  
lante a ligante. Aunque el uso de más coagulante da lugar a  
una reducción del valor de la absorbancia, en cada serie  
se obtiene el punto de transparencia óptima del suero y un  
10 suero sustancialmente transparente cuando la predispersión  
producida contiene 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 aumentar la transparencia  
del suero producido durante la preparación y coprecipita-  
ción de un producto químico de formulación de cauchos o  
plásticos y un ligante, que consiste en:

20 (a) combinar íntimamente una solución de una sal  
soluble en agua que contiene la porción orgánica del pro-  
ducto químico de formulación deseado con una emulsión de  
ligante formador de película que comprende un látex de un  
caucho o de un polímero plástico, en presencia de una can-  
25 tidad de agua que permita la mezcla íntima de los mismos,

(b) mientras se continúa mezclando íntimamente,  
agregar una solución de una sal soluble en agua que contie-  
ne el catión metálico deseado en el producto químico de for-  
mulación, donde la cantidad de catión metálico presente es-  
30 tá en exceso sobre la requerida para reaccionar cuantitati-

POOR  
QUALITY

1 vamente con la sal soluble que contiene la porción orgánica  
del producto químico de formulación deseado, para formar  
dicho producto químico de formulación deseado y coagular la  
emulsión de ligante, formando así el producto químico de  
5 formulación deseado y coprecipitándolo con el ligante de ma-  
nera prácticamente simultánea y donde el producto químico  
de formulación preparado no es un agente reforzante ni un  
diluyente del material de caucho o plástico y

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

15 2. Un procedimiento según la reivindicación 1,  
donde la emulsión de ligante comprende además una emulsión  
de un plastificante del polímero.

20 3. Un procedimiento según la reivindicación 2,  
donde el ligante contiene menos de alrededor del 98 % en  
peso del plastificante.

4. Un procedimiento según la reivindicación 1,  
donde el látex polimérico es látex de caucho natural.

25 5. Un procedimiento según la reivindicación 1,  
donde el látex polimérico se prepara mediante un proceso  
de polimerización en emulsión.

30 6. Un procedimiento según la reivindicación 5,  
donde el látex polimérico está seleccionado entre el grupo  
formado por látex de polibutadieno; copolímeros de butadie-  
no y uno o más comonómeros como estireno, acrilonitrilo,  
metacrilato de metilo, vinilpiridina y derivados de buta-

1  
  
  
  
5  
  
  
10  
  
  
15  
  
  
20  
  
  
25  
  
  
30

dieno 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.

7. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el polímero se prepara mediante un proceso de polimerización en solución y posteriormente se emulsiona para formar el látex.

8. Un procedimiento según la reivindicación 7, 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.

9. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el producto químico de formulación está seleccionado entre el grupo formado por los ditiocarbamatos, los tiazoles y los xantatos.

10. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
UN PROCEDIMIENTO PARA AUMENTAR LA TRANSPARENCIA DEL SUERO PRODUCIDO DURANTE LA PREPARACION Y COPRECIPITACION DE UN PRODUCTO QUIMICO.

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

5

Madrid, 17 abril 1.979

BERNARDO UNGRIA

*[Handwritten signature]*  
P. P.

10

15

20

25

30

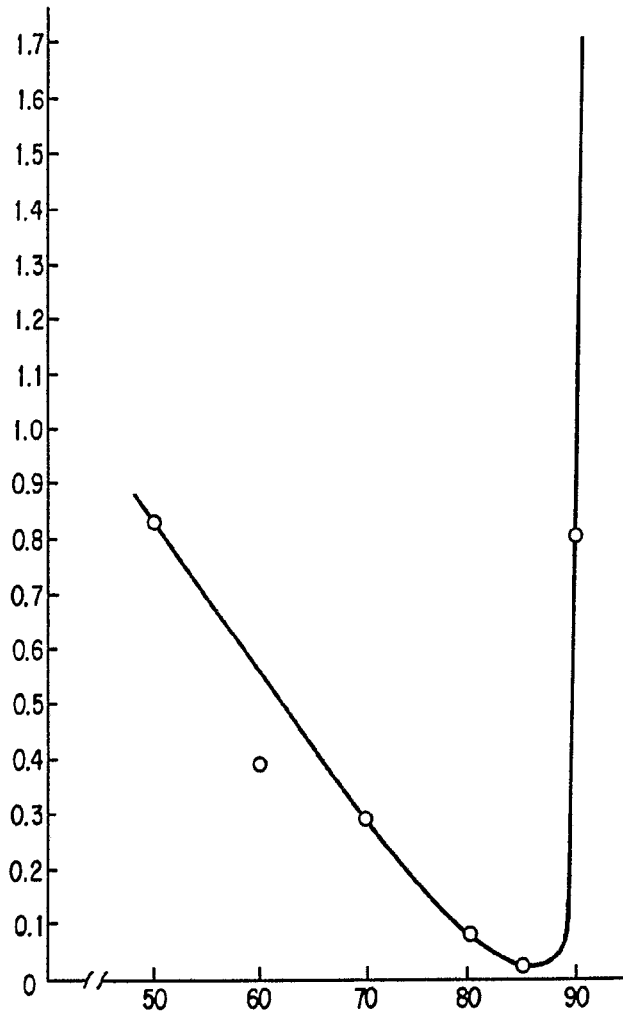


FIG.1

ESCALA VARIABLE  
Madrid, 17 de Abril de 1979  
BERNARDO UNGRIA  
P.P.

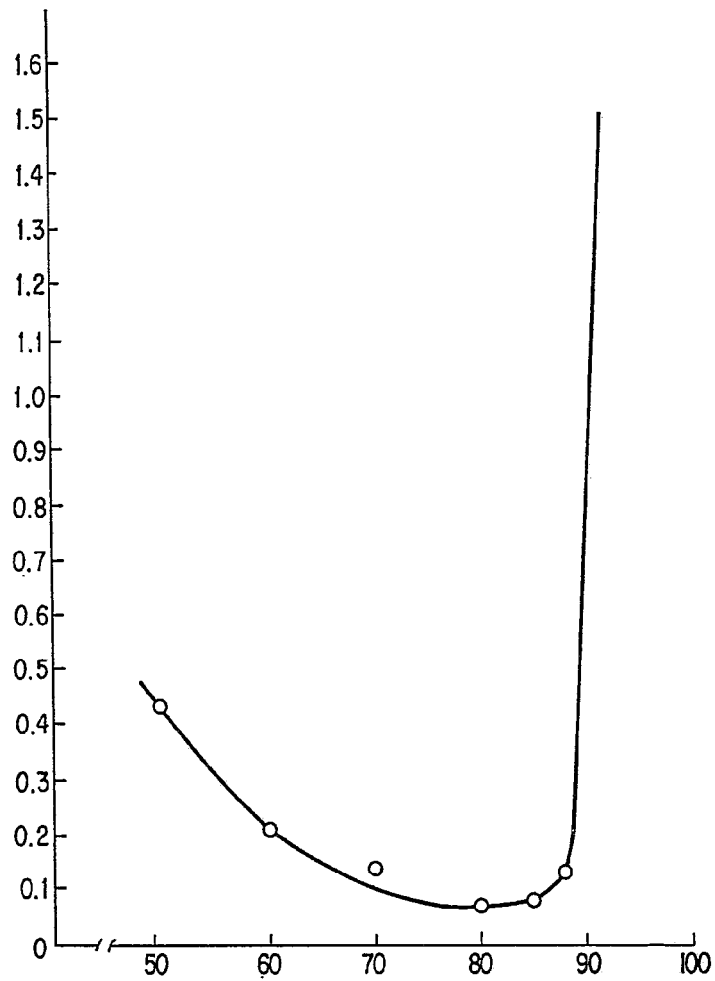
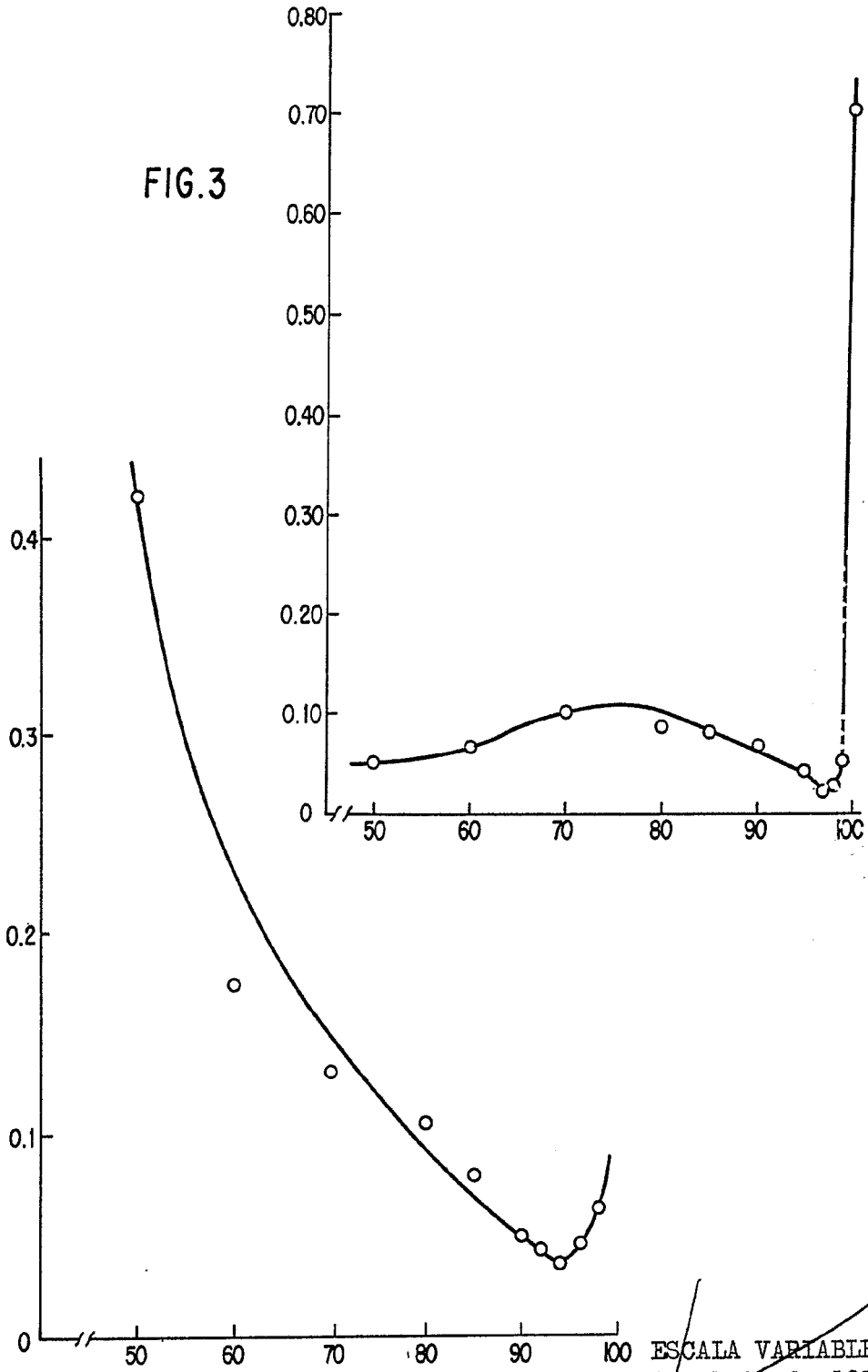


FIG.2

ESCALA VARIABLE  
Madrid, 17 de Abril de 1979  
BERNARDO UNGRIA



ESCALA VARIABLE  
Madrid, 17 de Abril de 1979  
BERNARDO UNGRIA

FIG.5

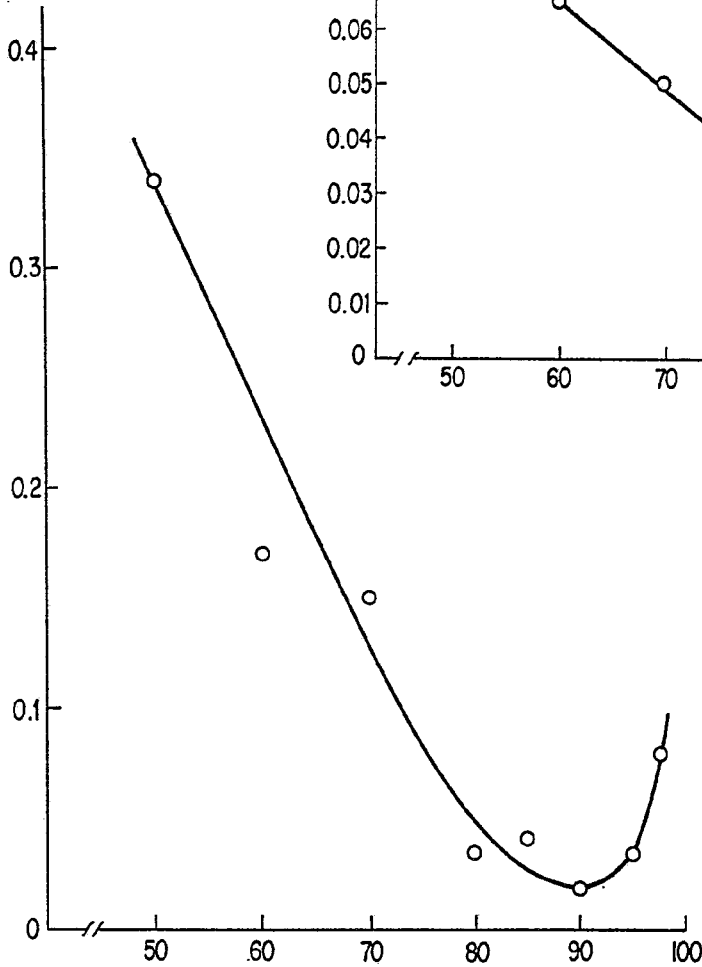
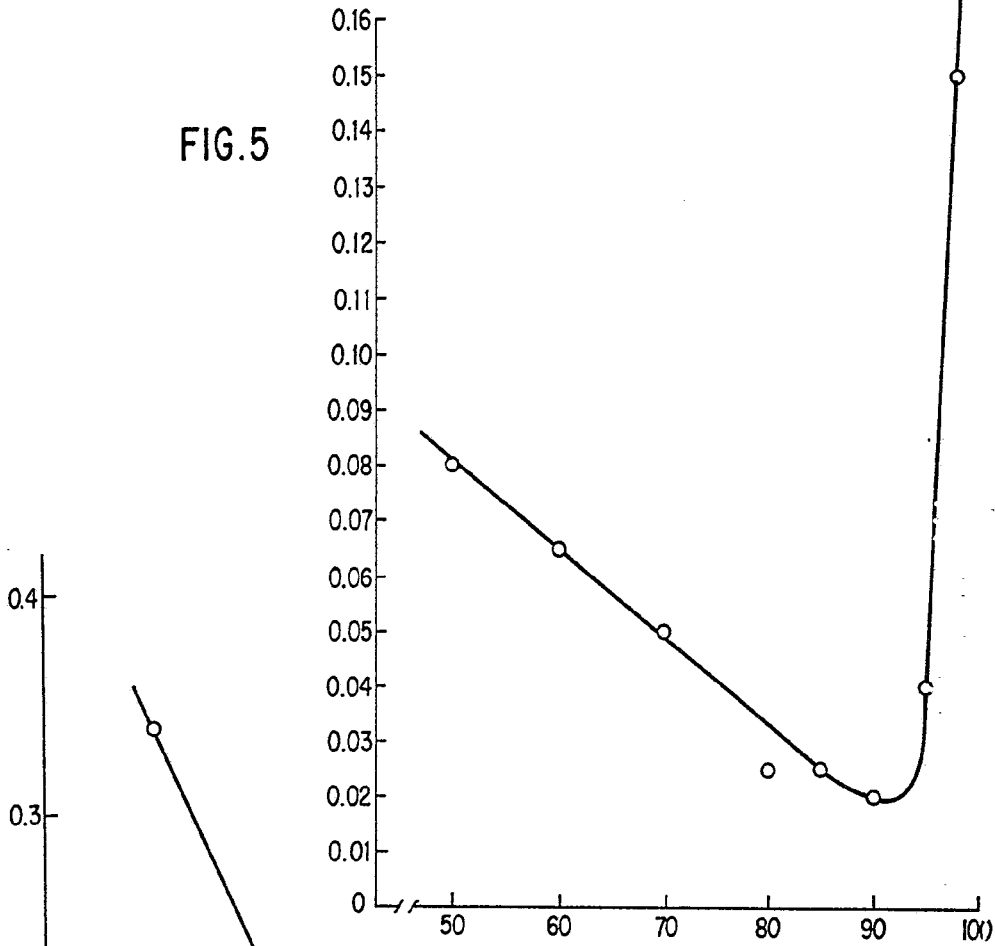


FIG.6

ESCALA VARIABLE  
Madrid, 17 de Abril de 1979  
BERNARDO UNGRIA

FIG.7

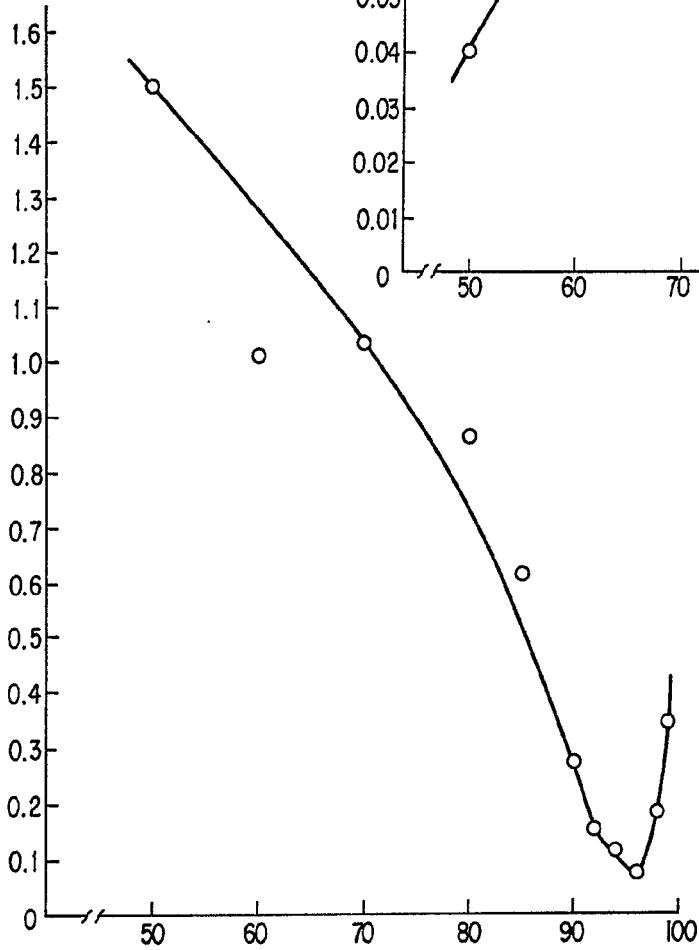
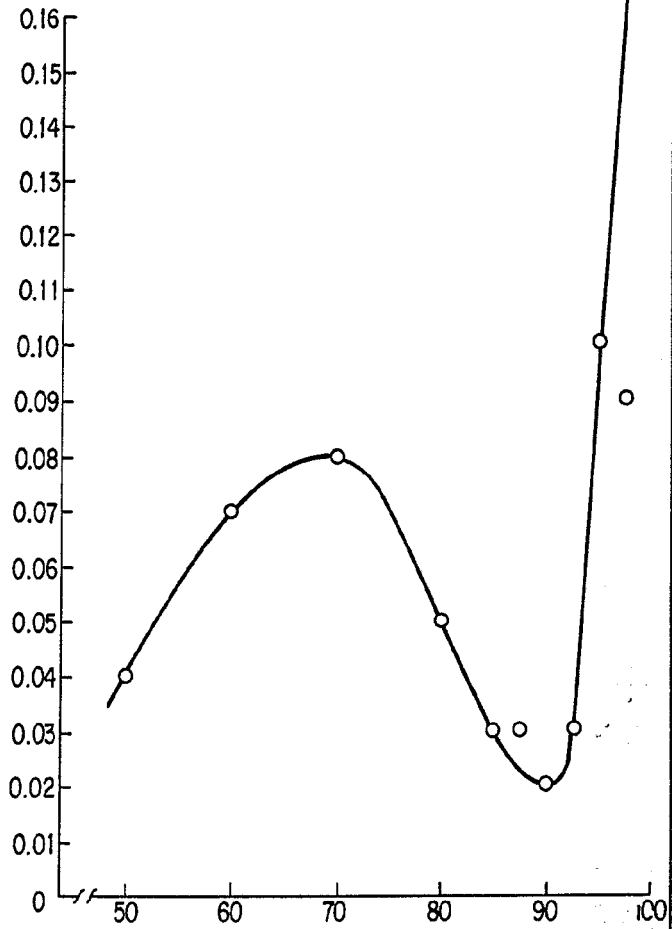


FIG.8

ESCALA VARIABLE  
Madrid, 17 de Abril de 1979  
BERNARDO UNGRIA

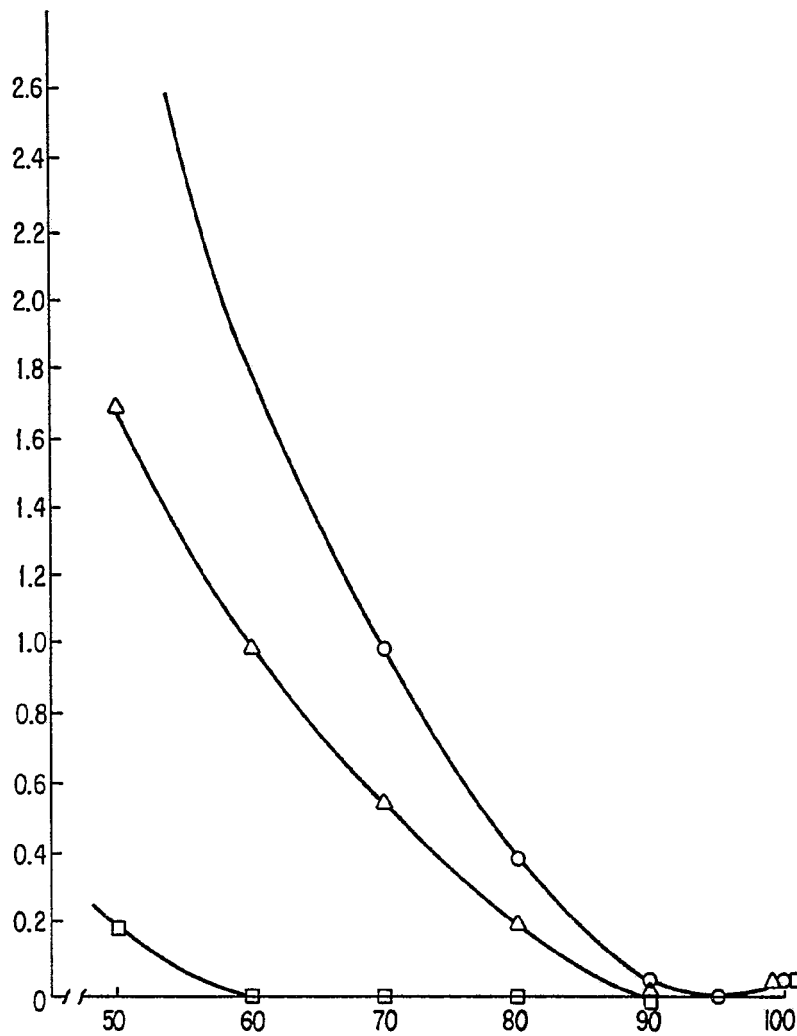


FIG.9

ESCALA VARIABLE  
Madrid, 17 de Abril de 1979  
BERNARDO UNGRIA  
P.P.

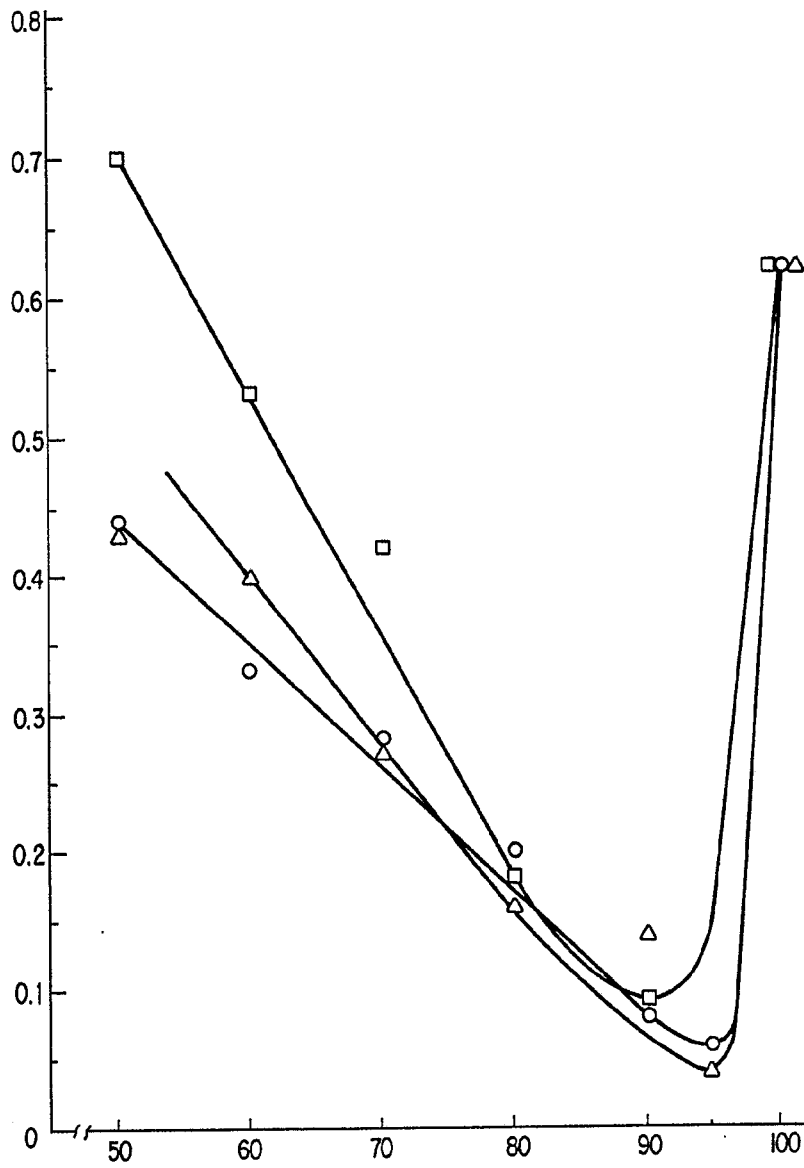


FIG. 10

ESCALA VARIABLE  
Madrid, 17 de Abril de 1979  
BERNARD UNGRIA