

200924

200924

BUENA REPRODUCCION  
SIN DEFECTO DEL ORIGINAL



1º DIC. 1951

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

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

por:

" UN METODO DE HACER DISPERSIONES DE  
CAUCHO BUTILICO ".-

-----

Este invento se refiere a dispersiones acuosas de caucho butílico y a un método de producirlas.-

El caucho butílico o caucho sintético GR-I, como se denomina, se hace por la copolimerización directa de una iso-olefina y una pequeña cantidad de un dieno conjugado, de

13 DIC.



200924

modo que en su fabricación, no se obtiene un látex de este tipo de caucho sintético. A causa de sus propiedades únicas, tal como resistencia al envejecimiento e impermeabilidad a los gases y vapores, se han hecho esfuerzos considerables por los técnicos en caucho para crear dispersiones acuosas de este elástómero. Tal dispersión sustituiría, en gran medida, a los pegamentos de caucho butílico en disolvente, corrientemente usados, en los cuales el caucho butílico está disuelto en un medio orgánico. Estos pegamentos, o soluciones en disolvente, lo mismo que sus similares de caucho natural, son objeccionables desde el punto de vista del peligro de incendio y de su toxicidad. Hasta ahora, los esfuerzos para preparar dispersiones acuosas de caucho butílico por los métodos al jabón usados para dispersar caucho natural crudo y regenerado, ha fracasado de modo uniforme. Los esfuerzos para dispersar caucho butílico han llevado a la conclusión de que este material, aunque posee inicialmente propiedades adecuadas para dispersarse, pierde esta propiedad durante el ciclo de dispersión. Por ejemplo, el caucho butílico puede disponerse en un mezclador interno, tal como en un mezclador de Werner and Pfleiderer, y masticarse en la misma forma que el caucho crudo o regenerado. Además, pueden incorporarse sin dificultad un ácido graso y un álcali para formar un jabón dispersante, como en la dispersión del caucho natural. Al añadir una pequeña cantidad de agua, sin embargo, el caucho butílico se desintegra a una masa polvo-riente-grumosa que no se integrará con acción mecánica ~~inte-~~

200924



terior y que no aceptará más adiciones de agua necesarias para la dispersión. La tendencia del caucho butílico a desagregarse durante el proceso de dispersión al añadir agua, puede vencerse por el uso de arcilla coloidal, tal como bentonita, o caseína, como agentes dispersantes, con o sin jabón adicional, pero estos materiales son objeccionables para muchos usos porque las viscosidades de las dispersiones son demasiado altas debido a las capacidades de hidratación de la arcilla coloidal o de la caseína, y las propiedades del caucho butílico depositado, por ejemplo, como películas, desde estas dispersiones, son afectadas de modo adverso por la presencia de tales materiales.-

El objeto del presente invento es el de preparar dispersiones acuosas estables de caucho butílico que están libres de los inconvenientes de las dispersiones de la técnica anterior.-

Hemos descubierto que pueden prepararse dispersiones acuosas estables de caucho butílico mezclando primero una carga no coloidal, tal como caolín o blanco de España en el caucho butílico y dispersando luego la mezcla en agua por medio de un jabón amónico. El blanco de España, y el caolín o arcilla de China, que es una arcilla no coloidal, no tienen los inconvenientes de las arcillas coloidales, tales como las arcillas del grupo de la montmorillonita de que se compone la bentonita. Las arcillas de blanco de España y caolín no dan viscosidades demasiado grandes a las dispersiones de caucho butílico como lo hacen las arcillas coloidales,

200924

13 DIC



y son cargas inertes en el caucho depositado desde las dispersiones.-

Al llevar a la práctica el presente invento, una carga inorgánica no coloidal, tal como caolín o blando de España, se mezcla con el caucho butílico en la proporción de 25 a 100 partes de tal carga por 100 partes de caucho butílico, y se incorpora en la mezcla de 3 a 15% en peso del caucho butílico de un jabón amónico y agua hasta que ocurra inversión de fase y el caucho butílico que contiene la carga cese de estar en la fase continua y quede disperso en el medio acuoso.-

El caucho butílico se prepara por la polimerización de una mezcla de una mayor proporción de iso-olefina y una menor proporción de dieno conjugado en presencia de un catalizador de polimerización de Friedel Crafts del tipo del cloruro de aluminio o el trifloruro de boro. El dieno conjugado puede estar en 0,5 a 15 por ciento en peso de la mezcla polimerizable y, correspondientemente, el copolímero puede contener 0,5 a 15% en peso del componente de dieno conjugado y 85 a 99,5% en peso del componente iso-olefínico. Ejemplos de tales iso-olefinas son el isobutileno (dimetil etileno), el 2-metil buteno-1 (etil metil etileno), el 2-etil buteno-1 (dietil etileno), y ejemplos de tales dienos conjugados son el butadieno-1,3, el isopreno (metil-2-butadieno-1,3), 2,3-dimetil butadieno-1,3, piperileno (pentadieno-1,3). Detalles de la preparación de tales copolímeros de iso-olefina y dieno conjugado pueden encontrarse en las patentes norteamericanas números 2.356.128, 2.356.129, 2.356.130, y 2.332.194

20092413 DIC.



y en los artículos de Industrial and Engineering Chemistry, vol. 32, pags. 1283-92 (1940) y vol. 41, pags. 2834-40 (1949),

El 3 a 15% de jabón amónico usado al dispersar el caucho butílico puede ser el jabón amónico de un ácido gra-  
5 so que contenga 10 a 20 átomos de carbono. El ácido forma-  
dor de jabón puede ser un miembro de la serie de ácidos gra-  
sos saturados ( $C_nH_{2n}O_2$ ), o de la serie de los ácidos grasos  
no saturados ( $C_nH_{2n-2}O_2$ ) o ( $C_nH_{2n-4}O_2$ ), o una mezcla de 3 a  
15% de tales ácidos grasos con ácidos resínicos tales como  
10 los ácidos de tall-oil. Ejemplos de tales ácidos formadores  
de jabones de la serie de los ácidos grasos son el cáprico,  
el undecanoico, el láurico, el mirístico, el palmítico, el  
margárico, el estearico, el oleico, el linoleico, y el ara-  
quídico. Una vez que la carga de caolín o de blanco España  
15 se mezcla con el caucho butílico, el mecanismo para disper-  
sar la mezcla en agua por medio de jabón amónico es conven-  
cional. El jabón preparado puede incorporarse en la mezcla  
de caucho butílico y carga, seguido por agua hasta conver-  
sión de fase, o el ácido formador de jabón puede incorporar-  
20 se a la mezcla de caucho butílico y carga seguido por el amo-  
niaco para formar el jabón in situ, y agua hasta inversión  
de fase. La carga de caolín o blanco de España puede mezclar-  
se en el caucho en un dispositivo mezclador convencional o  
en un mezclador de Banbury, después de lo cual puede llevar-  
25 se a un mezclador interno, tal como un mezclador de WERNER  
and Pfleiderer (W. & P.) para dispersar la mezcla de caucho  
butílico y carga por medio del agente dispersante de jabón

1300



200924

amónico. El agente dispersante de jabón y cualesquiera in-  
gredientes de composición pueden añadirse en su totalidad o  
en parte antes o después de la transferencia al mezclador W.  
& P. Si se desea, el ácido formador del jabón puede añadirse  
5 se al caucho butílico o a la mezcla de caucho butílico y car-  
ga de caolín o blanco de España en el molino de caucho o en  
el Banbury, o el ácido formador de jabón puede añadirse des-  
pués de llevar el caucho butílico al mezclador de W. & P.,  
seguido por adición de amoníaco para formar el jabón in situ  
10 en el mezclador de W. & P. La carga de caolín o blanco de  
España y el jabón y cualesquiera ingredientes de la composi-  
ción pueden mezclarse con el caucho butílico en el mezclador  
de W. & P., antes de la operación de dispersión en él, pero  
ello no es una forma de proceder recomendada debido a los es-  
15 fuerzos que se imponen a la máquina.-

Lo que sigue ilustra el invento, siendo en peso to-  
das las partes y porcentajes a que se hace referencia:

E J E M P L O 1.

20 1000 partes de caucho butílico (copolímero de 98 a  
99% de isobutileno y 2 a 1% de isoprano) se redujeron a la  
forma de banda en un molino para caucho, es decir, se lleva-  
ron a la forma de una banda continua en torno del rodillo de-  
lantero más lento del molino, y se mezclaron con el caucho  
25 butílico 50 partes de ácido esteárico y 500 partes de polvo  
de caolín. Se llevaron 800 partes de la mezcla de caucho bu-  
tílico a un mezclador interno del tipo de W. & P. equipado

200924<sup>3</sup> D.C.



con una camisa de enfriamiento. El agua de enfriamiento se mantuvo circulando en la camisa durante el ciclo de dispersión a fin de derivar el calor que se genera en la carga por conversión de la energía mecánica. La temperatura del mezclador de W. & P. debe mantenerse entre 150° C y 750° C. En este caso particular, la temperatura varió de 35 a 450° C. A las 800 partes de la mezcla de caucho butílico del mezclador W. & P. se añadieron 30 partes de agua y 30 partes de amoníaco 28%, lo cual se dejó mezclar durante varios minutos, seguido por dos porciones de 30 partes cada una de amoníaco 28% con un corto tiempo de mezcla entre cada dos porciones. Se añadieron luego cuatro porciones de 30 partes cada una de agua, mezclándose bien cada porción con la carga después de cada adición. Al añadir la cuarta porción de agua, ocurrió el cambio de fase y el caucho butílico quedó dispersado en el medio acuoso. Se añadió más agua rápidamente para diluir la carga a la concentración total de sólidos de 50% deseada.

La dispersión fué de calidad estable y excelente, de baja viscosidad y de fino tamaño de partículas. Se intentó dispersar la misma mezcla de caucho butílico-ácido esteárico-arcilla por adición de otros álcalis, y luego amoníaco, en el mezclador de W. & P., pero estas tentativas no fueron satisfactorias. El hidróxido de potasio dió una dispersión muy granulosa de pobre calidad. El silicato sódico, la dietilamina y la trietanolamina como bases formadoras de jabones no dispersarían la mezcla de caucho butílico y arcilla.

200924



E J E M P L O    I I .

5            A 1000 partes de caucho butílico como en el Ejem-  
plo I en un molino para caucho se añadieron 100 partes de  
ácido oleico y 500 partes de blanco de España (carbonato de  
calcio). Las 800 partes de la mezcla de caucho butílico-  
blanco-ácido oleico se llevarón a un mezclador de W. & P.  
donde se añadieron gradualmente 180 partes de amoníaco 28% y  
agua con acción de mezcla hasta inversión de fase, seguidos  
por más agua hasta un total de concentración de sólidos de  
10            50%. Se obtuvo fácilmente una dispersión de calidad exce-  
lente.-

Las tentativas para dispersar usando dietilamina,  
morfolina, trietanolamina e hidróxido potásico para neutrali-  
zar el ácido oleico dieron como resultado un escaso rendimien-  
to y dispersiones inestables muy granulosas.-

15            En vista de los muchos cambios y modificaciones que  
pueden hacerse sin apartarse por ello de los principios que  
sirven de base al invento, se hará referencia a las reivindi-  
caciones anejas para comprender el alcance de la protección  
conseguida por la solicitud.-

- N O T A -

20            Los puntos de invención propia y nueva que se pre-



952

200924

sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1º.- El método de dispersar caucho butílico y agua, que comprende mezclar una carga no coloidal en el caucho butílico y dispersar la mezcla en agua por medio de un jabón amónico de ácido graso que tenga 10 a 20 átomos de carbono.

10 2º.- El método de dispersar caucho butílico y agua, que comprende mezclar 25 a 100 partes de carga no coloidal con 100 partes de caucho butílico y dispersar la mezcla en agua por medio de 3 a 15% en peso del caucho butílico de un jabón amónico de ácido graso que tenga 10 a 20 átomos de carbono.

15 3º.- El método de dispersar caucho butílico y agua, que comprende mezclar agua añadida en un mezclador interno a una mezcla de caucho butílico y carga no coloidal y un jabón amónico de ácido graso que tenga de 10 a 20 átomos de carbono hasta que ocurra inversión de fase y el caucho butílico quede dispersado en el medio acuoso.

20 4º.- El método de preparar una dispersión acuosa de caucho butílico, que comprende añadir agua en un mezclador interno a una mezcla de 100 partes de caucho butílico y 25 a 100 partes de carga no coloidal y 3 a 15% en peso del caucho butílico de un jabón amónico de ácido graso con 10 a 20 átomos de carbono hasta que ocurra inversión de fase y el caucho butílico quede dispersado en el medio acuoso.

25 5º.- Un método de hacer dispersiones de caucho butílico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-



200924

cede y con los fines que se han especificado.

La anterior Memoria consta de nueve hojas y la presente escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 22 FEB. 1952

P. A.

Alberto de Elzaburu  
Por Poder