

280106



280106

25 OCT. 1962

25 OCT. 1962

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

PATENTE DE INVENCION

formulada el 18 de agosto de 1962, con el nº 280.106

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Bartlesville, Oklahoma, Estados Unidos de América, por "UN METODO DE COAGULAR UN LATEX QUE CONTIENE CAUCHO"

Este invento se refiere a la coagulación de un látex. Según un aspecto, este invento se refiere a un método para controlar el tamaño de coágulo del caucho. De acuerdo con otro aspecto, este invento se refiere a la producción de coágulo de caucho de tamaño uniforme por coagulación de un lote maestro en etapas, en presencia de una polialquilenopoliamina. De acuerdo con otro aspecto adicional, este invento se refiere a un método mejorado para la producción de coágulo de tamaño uniforme a partir de polímeros de lotes maestros de negro de huzo-aceite, que están exentos de dispersante, coagulando en etapas en presencia de una polialquilenopoliamina.

5

10

280106

25



La preparación de látex de caucho sintético es ya antigua y bien conocida. Se han venido empleando también antes de ahora varios métodos para la preparación de coágulo de caucho a partir de varios sistemas de lote maestro. Los polímeros de lote maestro aceite-negro de humo comprendiendo una mezcla de látex, emulsión aceitosa y papilla de negro de humo han sido particularmente molestos en lo que se refiere a la producción de coágulo de tamaño excesivo, que causa frecuentes paros del procedimiento para poder efectuar la limpieza para eliminar las grandes bolas acumuladas de caucho del aparato de coagulación. Se han empleado varios aditivos con la intención de resolver este problema, pero sin éxito apreciable. Al emplear ciertos aditivos, se producen grandes cantidades de finos que ocasionan pérdidas de caucho y problemas de secado. El presente invento se refiere a un método mejorado para la preparación de coágulo de tamaño uniforme partiendo de polímeros de lotes maestros aceite-negro de humo sin los problemas operacionales que normalmente se presentan en los procedimientos que hasta ahora se venían utilizando.

Así, pues, un objeto de este invento es proporcionar un método para la coagulación de un látex que contiene caucho.

Otro objeto de este invento es proporcionar un método para producir coágulo de caucho de tamaño uniforme.

Otro objeto de este invento es proporcionar un método para la coagulación de varios látex de manera que se controlen las propiedades del producto de caucho acabado, se facilite la elaboración del látex que se está tratando y la del coágulo obtenido, y se hagan más económicas las operaciones que intervienen en la producción de caucho.

Otro objeto de este invento es proporcionar un método mejorado para coagular un látex que contiene caucho sintético,



25

280106

exento de dispersante.

Otros aspectos, objetos y diversas ventajas del invento se deducen del estudio de la Memoria descriptiva, del dibujo y de las reivindicaciones que figuran al final.

5 De acuerdo con el presente invento, se coagula un látex que contiene caucho, en etapas, coagulándose primero el látex de modo parcial usando un agente de coagulación y una pequeña cantidad de una polialquilenopoliamina, y coagulando después por completo mediante la adición de una cantidad suficiente de dicha polialquilenopoliamina para completar la coagulación.

10 Así, pues, de acuerdo con el presente invento, proporcionamos un método mejorado para coagulación en etapas de un látex que contiene caucho sintético, especialmente polímeros de lotes maestros de negro de humo-aceite, exentos de dispersante, en presencia de una polialquilenopoliamina, para obtener un coágulo de tamaño más uniforme, que comprende efectuar una coagulación parcial de dicho látex por adición de un agente coagulante y una proporción pequeña de dicha poliamina al mismo para formar una papilla que contiene un coágulo, completar después dicha coagulación por adición del resto de dicha poliamina a dicho coágulo, y extraer luego dicho coágulo de dicha papilla en forma de dicho coágulo.

15 En la práctica del presente invento, se utiliza aproximadamente un tercio de la poliamina total empleada durante la coagulación, durante la etapa de coagulación parcial. El resto de la corriente de poliamina se añade al efluente de la zona de coagulación para completar la coagulación. Hemos encontrado que la adición de la corriente de poliamina, según se define, es efectiva para controlar el tamaño de coágulo, así como para prevenir 20 coágulos grandes y/o acumulación de grandes bolas de caucho en el

280106

25 00



sistema de coagulación. También hemos encontrado que la adición de las poliaminas en etapas facilita mucho el control operacional, a causa de que la concentración de poliamina añadida a la zona de coagulación no es tan crítica como la de otros aditivos. Dicho con otras palabras, la adición de la poliamina puede hacerse dentro de más amplios límites sin que se den en fines en el sistema de coagulación, pero siempre controlando debidamente el tamaño de coágulo. Además, operando de acuerdo con el presente invento, se realiza una reducción en el empleo de poliamina de 10 a 20 por ciento, con relación a otros métodos que se venían utilizando antes de ahora, en los que se añadía toda la poliamina al efluente de coagulación.

En la preparación de lotes nuestros de látex con extendedores de tipo aceite, se mezcla con el látex una emulsión del aceite (que puede prepararse disolviendo un ácido emulsificador, usualmente ácido oléico o aceite de tall, en el aceite y añadiendo esta solución sobre una solución alcalina acuosa diluida para neutralizar el ácido que forma el emulsificador in situ) y esta mezcla se floccula preferiblemente, después de adición del negro de humo, con un agente coagulante, p.ej: un ácido, para formar partículas de caucho conocidas con el nombre de coágulo de caucho. Después se seca el coágulo y se usa de la misma manera que otros cauchos.

El aceite empleado como extender es un aceite de petróleo, generalmente una fracción muy aromática. La elección del aceite particular y la cantidad que haya de usarse dependerán de la naturaleza del caucho. Por ejemplo, los copolímeros que contienen acrilonitrilo son resistentes al aceite y no absorberán tanto aceite como algunos otros tipos de polímeros, tal como un copolímero de butadieno y estireno. Los expertos en esta técnica pueden



25

determinar el tipo y cantidad de aceite que ha de emplearse. Nuestro invento tiene por objeto un método para la preparación de mezclas tales como las que se conocen en esta especialidad.

Nosotros añadimos negro de humo en forma de una papilla, preferiblemente preparada sin agente dispersante, sobre el látex extendido con aceite, según se describe arriba. El látex extendido con aceite se mezcla con la papilla de negro de humo antes de la coagulación para formar el látex o poliénero de este nuestro negro de humo-aceite.

Nuestro invento es aplicable particularmente a la preparación de látex de polímeros cauchoides extendidos con negro de humo y aceite. Estos polímeros pueden ser homopolímeros de dienos conjugados o copolímeros de dienos conjugados con otros monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables con ellos. En general, si el polímero ha de tener características cauchoides, es decir, ha de clasificarse como un caucho sintético, entonces la cantidad de dieno conjugado en la receta será generalmente de, por lo menos, 50 por ciento en peso de dieno conjugado, basada sobre los monómeros totales. Sin embargo, nuestro invento no se limita a ninguna relación particular de monómeros en la receta. La única exigencia es que el látex ha de ser compatible con la emulsión aceitosa. Es decir, si se quiere extender con aceite un látex de polímero resinoso, el método de este invento dará buen resultado. Sin embargo, estos polímeros extendidos con aceite son generalmente cauchos sintéticos.

En general, la cantidad de aceite por 100 partes de caucho dependerá de la naturaleza del copolímero pudiendo variar entre 5 y 1000 partes de aceite por 100 partes de caucho en peso. En general, la cantidad de negro de humo añadida por 100 partes de caucho dependerá de la naturaleza del polímero o copolímero y puede estar presente en una cantidad que alcance hasta 100 partes, o

280106

25



más, de negro de humo por 100 partes en peso de caucho.

Los materiales monómeros que pueden polimerizarse para producir látex de homopolímero y copolímero, que pueden coagularse por el procedimiento de este invento comprenden compuestos orgánicos insaturados que contienen generalmente la estructura característica $\text{CH}_2 = \text{C}$ y, en la mayoría de los casos, tienen por lo menos una de las valencias sueltas unidas a un grupo electronegativo, es decir, un grupo que aumenta el carácter polar de la molécula, por ejemplo, un grupo cloro, o un grupo orgánico que contengan un doble o un triple enlace, tal como vinilo, fenilo, ciano, carboxi, o análogo. En esta clase de monómeros están incluidos los dienos conjugados que tienen de 4-6 átomos de carbono por molécula, tal como butadieno (1,3-butadieno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, isopreno, piperileno, 5-furil-1,3-butadieno, 3-metoxi-1,3-butadieno, y análogos; haloprenos, tal como cloropreno (2-cloro-1,3-butadieno), bromopreno, metilcloropreno (2-cloro-3-metil-1,3-butadieno), y análogos; arilolefinas, tal como estireno, varios alquilestirenos, p-cloroestireno, p-metoxiestireno, alfa-etilestireno, vinilnaftaleno y sus derivados análogos, y compuestos afines; ácidos acrílicos y acrílicos sustituidos y sus ésteres, nitrilos y amidas, tal como ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, alfa-cloroacrilato de metilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, etacrilato de metilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, metacrilamida y análogos; metilisopropenilcetona metilvinilcetona, metilviniléter, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, vinilfurano, vinilcarbazol, vinilacetileno, vinilpiridina, varias piridinas sustituidas, tal como 2-metil-5-vinilpiridina, y otros hidrocarburos, ésteres, alcoholes, ácidos, éteres, etc, insaturados de los tipos descritos.

280106

25



Las polialquilénopoliaminas que pueden usarse en el presente invento son materiales bien conocidos, siendo el compuesto más sencillo efectivo en el presente invento la dietilenotriamina (DETA). Otros compuestos efectivos en el presente invento son trietilentetramina, tetraetilenopentamina (TEPA), pentaetilenohexamina, heptaetilenooctamina, nonaetilenodecamina, decastilanoundecilamina, y polialquilénopoliaminas más altas, incluyendo mezclas de las mismas, hasta llegar a polialquilénopoliaminas que tienen pesos moleculares promedio de 1000 y más.

Con el término "poliamina" se alude a una amina que tiene más de un grupo amino tratable con ácido fuerte. Los grupos amino pueden ser primarios, secundarios o terciarios.

Una mezcla de poliamina muy eficaz que hemos empleado en el invento es una solución acuosa de polyamine H Special (Union Carbide Chemical Company) que es una mezcla de 75 por ciento en peso de Polyamine H y 25 por ciento en peso de dietilenotriamina. La porción Polyamine H es una mezcla de etilenoaminas que hierve por encima de la tetraetilenopentamina, es decir, pentaetilenohexamina y hexaetilenooeptamina, y, a causa de su naturaleza viscosa y pegajosa, se mezcla con dietilenotriamina para facilitar el manejo.

Las poliaminas que pueden emplearse en el invento pueden prepararse por cualquier método conocido en esta especialidad. Un método conocido para la preparación de las poliaminas preferidas se funda en hacer reaccionar dicloruro de etileno con amoníaco para formar una solución de hidrocloruros. La reacción inicial conduce a la formación de etilmodiamina que puede reaccionar después con dicloruro y amoníaco para dar dietilenotriamina. Las aminas así formadas reaccionan con nueva cantidad de dicloruro y amoníaco o aminas para producir aminas de

280106

25



pesos moleculares mayores, tal como trietilenotetramina o tetraetilenopentamina. Se conocen materiales de peso molecular mayor que tetraetilenopentamina, tal como poliamina II, que se extraen generalmente como residuos que quedan de la destilación de tetraetilenopentamina. La fracción Poliamina II está constituida por productos de condensación de cadena normal densos, así como aminas terciarias tanto de tipos cíclicos como de cadena ramificada.

Se tendrá una idea más clara del presente invento examinando el esquema de flujo que se adjunta que ilustra una realización preferida del invento.

Haciendo referencia ahora al dibujo, se introducen monómeros, por ejemplo, butadieno y estireno, en la zona de polimerización 12 por la línea 10. Se introducen en la zona 12, por la línea 11, otros materiales necesarios para realizar la polimerización, tal como jabón o emulsificadores, activadores, modificadores, etc. El efluente de la zona 12 puede enviarse a una zona de separación (no representada) para extraer monómeros que han quedado sin reaccionar, para devolver a la zona 12. La corriente de látex prácticamente exenta de monómero, retirada de la zona 12, que contiene, aproximadamente, 20 por ciento de sólidos, se pasa a un tanque agitado 20 donde se mezcla íntimamente con un antioxidante introducido por la línea 14, y se introduce una emulsión aceite en agua por la línea 15 para formar una mezcla látex-aceite (Oilex).

La emulsión aceite en agua se prepara en una zona de emulsificación 18 mezclando un aceite de petróleo, por ejemplo, un aceite aromático, introducido por la línea 16, con un ácido emulsificante, introducido por la línea 17, por ejemplo, un ácido graso, tal como ácido oléico; álcali, introducido por la

280106

25



línea 14, por ejemplo, hidróxido sódico; y agua, introducida por la línea 13.

5 La mezcla de emulsión látex-aceite (Oilex), preparada en el tanque 20 se retira por una canal de reboso y pasa a un tanque agitado 27 donde la mezcla Oilex se mezcla con negro de humo introducido por el conducto 20. El negro de humo se prepara preferiblemente en forma de papilla oenta de dispersante en la zona 24. Se introduce negro de humo, agua, y vapor de agua en la zona 24 por las líneas 21, 22 y 23, respectivamente.

10 El látex de lote maestro aceite-negro de humo (Carbex) rebosa desde el tanque 27 a una canal de coagulación con placas de desviación 30 y se pasa a un tanque de coagulación agitado 31. Desde la zona de depósito de ácido 28, a través de los conductos 29 y 25, se retira una pequeña corriente de ácido diluido, por ejemplo, ácido sulfúrico, o cualquier otro agente coagulante adecuado, y luego se introduce en la canal de coagulación 30 para iniciar la coagulación del lote maestro. Hemos encontrado que se consigue mejor mezclado cuando se añade en el canal 30 una pequeña corriente del agente coagulante. Se añade una proporción preponderante del agente de coagulación ácido diluido al tanque 31 por el conducto 25A. La cantidad de ácido añadida al tanque 31 se controla por la válvula 32, que responde al pH en el tanque 31. El pH del tanque 31 está comprendido en general entre, aproximadamente, 1,5 y 3,5.

20 De acuerdo con el presente invento, se añade, en el tanque 31, por el conducto 34A, una proporción secundaria (menos de 50 por ciento) de la cantidad total de polialquilonopoliamina que hay que añadir durante la coagulación, preferiblemente 1/3, aproximadamente. La cantidad de poliamina y de otro agente coagulante añadida al tanque 31 es insuficiente

280106

25



5 para completar la coagulación, pero se controla generalmente, de acuerdo con el tamaño de coágulo. La cantidad total de poliamina a añadir será generalmente de aproximadamente 3,7 l/min de una solución al 1,0 por ciento, aproximadamente, 88 a 78 l/min de látex. El coágulo se retira del tanque 31 por rebosa a la canal 37 y pasa al tanque agitado 38. Igualmente, de acuerdo con el invento, el resto de la solución de poliamina necesaria para coagulación completa, que es una proporción preponderante (más de 50 por ciento), preferiblemente alrededor de 2/3, se añade a la canal 37 a través de los conductos 33 y 34. En general, el efluente del tanque 31 está turbio, pero, después de añadir el resto de la poliamina, el efluente queda claro.

10 A veces, se añade una solución de álcali, por ejemplo, hidróxido sódico, a la canal 37 a través del conducto 35 para aumentar la velocidad de vulcanización del vulcanizado y mejorar las características de alimentación del hilero de ciertos cauchos. La cantidad de álcali añadida se controla por la válvula 36, que responde al pH del tanque 38. El pH del tanque 38 se controla normalmente entre 4, 8 aproximadamente, y 5,2 aproximadamente. Igualmente, el tiempo de residencia para el coágulo en el tanque 38 se controla de manera que se complete la coagulación y se regule el tamaño de coágulo. El coágulo conteniendo coágulo de caucho de tamaño uniforme dispersado en el mismo, rebosa desde el tanque 38 a un tamiz sacudidor 39 donde se separa el suero del coágulo por el conducto 43. El coágulo de caucho recogido sobre el tamiz 39 pasa al tanque agitado 42 donde se vuelve a convertir en una pepilla, con agua introducida por el conducto 41. El producto de coágulo de caucho de tamaño uniforme rebosa desde el tanque 42 y se pasa a las operaciones siguientes de tratamiento, tal como filtración, secado, etc.

280106

25 05



PROCESO ESPECÍFICO

Se preparó un látex de caucho sintético polimerizado 75 partes de 1,3-butadieno y 25 partes de estireno en la zona de polimerización 12. Se retiraron el butadieno y el estireno que habían quedado sin reaccionar, del efluente de polimerización y se devolvieron a la zona 12. Se retiraron de la zona 12, 235 l/min de látex conteniendo aproximadamente 10 por ciento de sólidos, y se mezcló en el tanque 26 con 2,7 l/min de un antioxidante (producto de reacción de difenilamina y acetona) y 51,6 l/min de una emulsión aceite en agua para formar una mezcla uniforme de aceite y látex (Gilex). La mezcla Gilex obtenida en el tanque 26 se mezcló con una papilla de negro de humo exenta de dispersante, en el tanque 27. La papilla de negro de humo se compone de 24,2 kg. por minuto de negro de humo, 49,8 kg. por minuto de vapor de agua, y 456 l/min de agua.

Se retiró del tanque 27 Carbex, que es una mezcla de látex, emulsión aceitosa y negro de humo, y se pasó a través de la canal 30 al tanque de coagulación 31. Se introdujeron 38 l/min de ácido sulfúrico diluido, con un pH de 1,2 en la canal 30, para iniciar la coagulación. Se añadieron 152 l/min del mismo ácido al tanque 31 por la línea 35A para completar sustancialmente la coagulación.

Se introdujeron 3,785 litros por minuto de una solución acuosa de Polyamine H al uno por ciento, en el tanque 31, a través de la línea 34A, para ayudar a la coagulación. Se añadieron 7,6 l/min de la solución de Polyamine H a la canal 37 para completar la coagulación y aclarar el coágulo retirado del tanque 31. La solución de poliamina empleada se preparó mezclando 38,5 kg. de Polyamine H con 3816 kg. de agua. La poliamina es una mezcla de 75 por ciento de Polyamine H y 25 por ciento de



dielenoctricina. La porción poliamina II es una mezcla de etilenoctricinas que hierve por encima de la tetratrichopentamina y se mezcla con dietilenoctricina para facilitar el manejo. La Poliamina II usada tenía un peso específico de 1,0147, aproximadamente, a 25° C; y una viscosidad Brookfield de 203 cP, aproximadamente, a 25° c.

Se añadieron también 19,30 l de una solución alcalina al 6 por cien (hidróxido sódico) a la artesa 37 para mejorar las características filtrantes del coágulo. Se retiró el coágulo del tanque 38 y se pasó sobre el tamiz sacudidor 39 para recoger el coágulo de caucho que se pasó al tanque 40 y se convirtió en una papilla con 320 l de agua, y luego el coágulo retiró del tanque 40 y se recogió como producto.

El producto de coágulo de tamaño uniforme obtenido contiene, aproximadamente, 58 partes de caucho y 40 partes de aceite por 100 partes de caucho. Queriendo de acuerdo con el presente invento, como se ha explicado en el ejemplo específico anterior, la corriente de poliamina tiene efectiva para controlar el tamaño del coágulo de caucho, así como para prevenir coágulos grandes y/o acumulación de bolas grandes de caucho en el sistema coagulante. Igualmente, se logró una disminución en el consumo de amina del orden de 10 a 20 por ciento.

Como se verá evidentemente por los expertos en esta técnica, pueden hacerse muchas variaciones y modificaciones de este invento a la vista de la presente descripción. Tales modificaciones y variaciones se consideran incluidas dentro del espíritu y alcance del invento.

N O T A

Los puntos de invención, propia y nueva, no se presentan para que sean objeto de esta solicitud de patente de invención



en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un método de coagular un latex que contiene caucho en presencia de una poliacetileno polivinil, para obtener un coágulo de caucho de tamaño más uniforme, caracterizado por efectuar la coagulación parcial de dicho latex por la adición de un agente de coagulación y una suspensión secundaria de dicha polivinil a él para formar una suspensión que contiene un coágulo, completar luego dicha coagulación por la adición de más polivinil a dicho coágulo en una cantidad suficiente para completar dicha coagulación, y secar en un horno dicho coágulo de dicha pasta en forma de grumos.

2.- Un método según el punto 1, caracterizado porque dicho latex comprende un lote libre de disersante formado a partir de latex de caucho sintético, una emulsión de aceite y una suspensión de negro de humo.

3.- Un método según los puntos 1 o 2, caracterizado porque dicha polivinil es una solución acuosa diluida que contiene aproximadamente 1% en peso de dicha polivinil y en la cual aproximadamente 1/3 de la cantidad total de dicha polivinil se añade durante dicha coagulación parcial.

4.- Un método según cualquiera de los puntos anteriores caracterizado porque dicho latex está formado por la polimerización de una corriente de monómero que comprende una proporción principal de un material de dieno conjugado de 4 a 6 átomos de carbono.

5.- Un método según el punto 4, caracterizado porque dicho latex está formado por polimerización de 1,3-butadieno y estireno.

6.- Un método según cualquiera de los puntos anteriores caracterizado porque la cantidad de la solución de poliacetileno

280106

25 OCT



Uno polimérica fluctúa desde 5 a 10% en volumen, aproximadamente, referida a dicho latex.

7.- Un método según cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque dicha polimérica es una mezcla de poliméricas de elevado peso molecular con un peso específico a 25° C que fluctúa desde 0,995 a 1,02 y una viscosidad a 25° C que fluctúa desde 75 a 250 centipoises, aproximadamente.

8.- Un método según los puntos 2, 4 y 5, que comprende polimerizar 1,3-butadieno y estireno para formar dicho latex, mezclar dicho latex con una emulsión de aceite en agua para formar una mezcla íntima de dicho latex y dicha emulsión y mezclar dicha mezcla de latex y emulsión con una suspensión de negro de humo libre de dispersante para formar un lote de aceite y negro de humo libre de dispersante.

9.- Un método de coagular un latex que contiene caucho.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

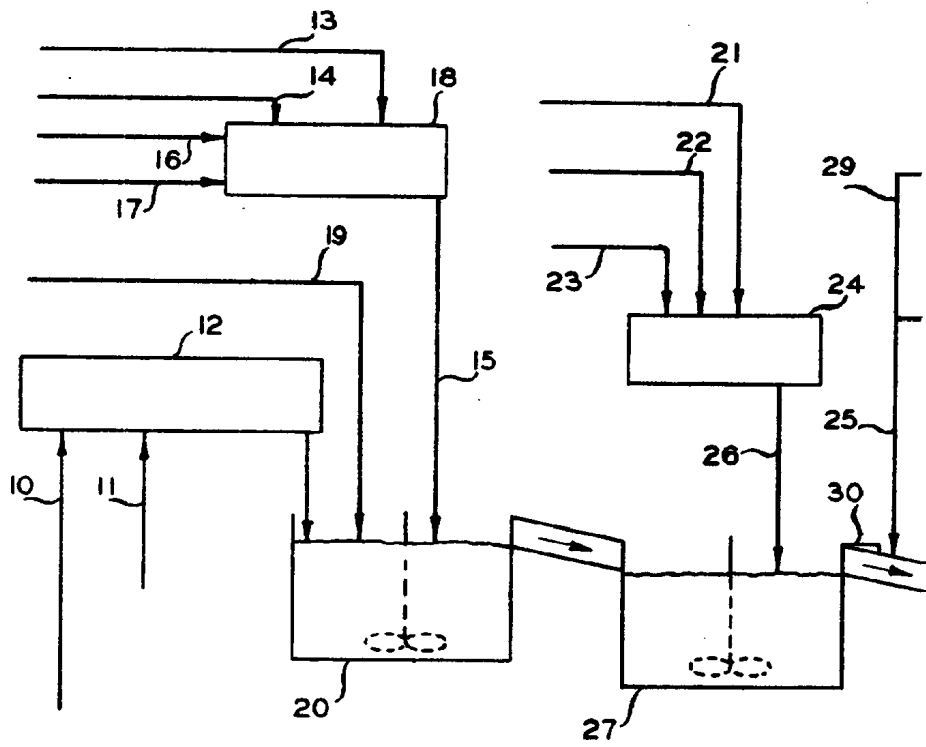
Esta memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

25 OCT. 1962

M.A.

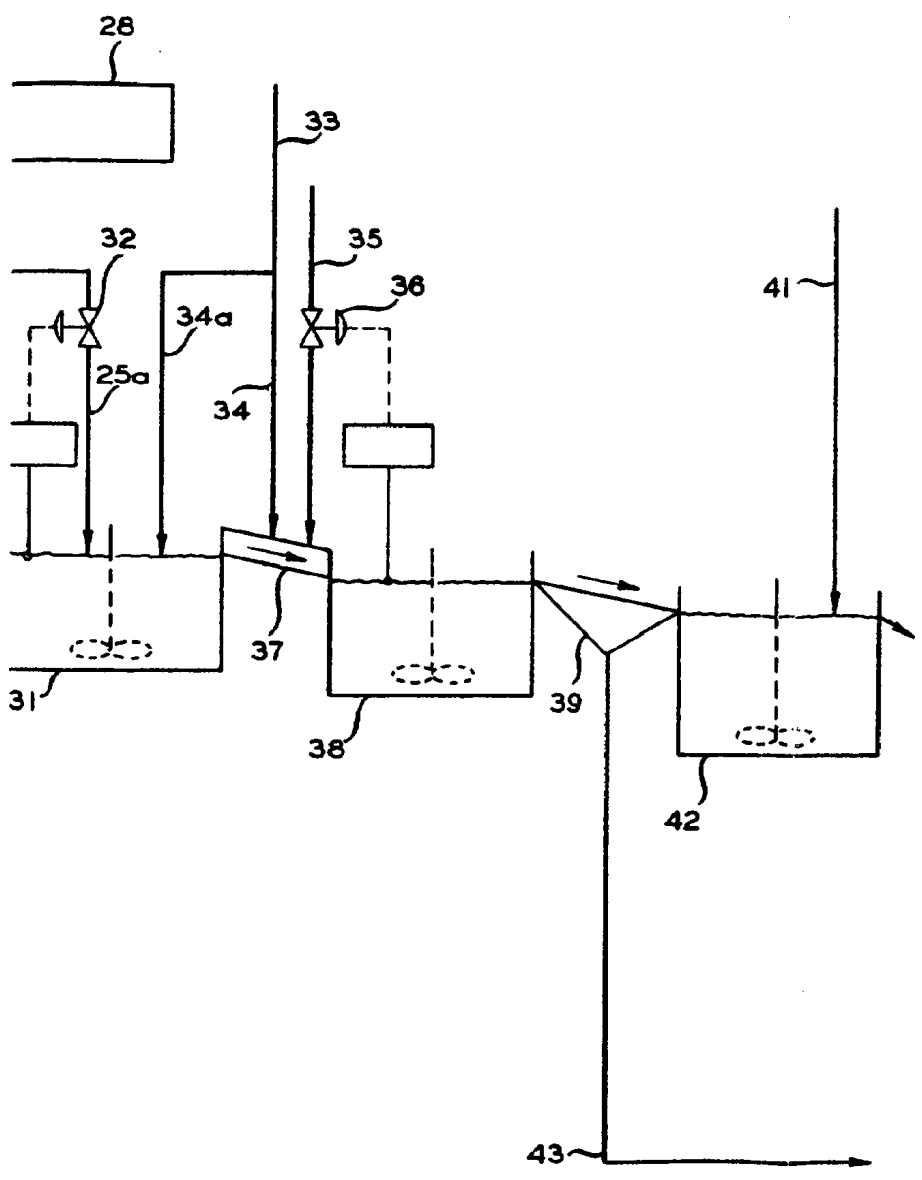
Alberto de Elizaga
Por Poder



23000



280100



[Handwritten signature or scribble]