



P.- 23.171

P. 711 Sp.

280125

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.,
entidad holandesa, establecida en 30, Carel van Bylandtlaan,
La Haya, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN LATEX CONCENTRADO
DE UN ELASTOMERO SINTETICO"

5 Esta invención se refiere a un procedimiento para produ-
cir un látex concentrado de un elastómero sintético. Más en
particular, se refiere a procedimientos mejorados para produ-
cir látex concentrados de elastómeros sintéticos a partir de
soluciones de dichos elastómeros sintéticos en hidrocarburos.

10 Como es natural, la técnica y tecnología relativas al
latex de polimeros sintéticos están altamente desarrolladas.
En la técnica anterior, los elastómeros sintéticos se pre-
paran, comunmente, por medio de técnicas de polimerización
en emulsión, con lo cual el producto resultante al final de

280125



la polimerización, es una emulsión en la que el contenido en sólidos varía dependiendo de la técnica y tecnología particular implicadas. Así, por ejemplo, los elastómeros sintéticos del tipo representado por los copolímeros de estireno-butadieno, se preparan de una manera adecuada por polimerización y emulsificación en presencia de agua y de agentes emulsificantes, de manera que el producto resultante es una emulsión acuosa del copolímero, junto con los monómeros sin reaccionar. El copolímero puede ser separado, finalmente, por adición de sal y ácido, resultando, después de esto, un grumo de caucho que se separa entonces fácilmente de la fase acuosa. El látex sintético, en oposición al grumo, es altamente útil en la preparación de espuma o productos celulares, y el latex se obtiene a partir de la emulsión evaporándola súbitamente, para eliminar el monómero sin reaccionar y algo de agua, el producto resultante es el látex. El contenido en sólidos del latex varía dependiendo del elastómero sintético particular implicado y de su utilidad final. Durante la concentración por evaporación súbita de algo de agua, el agente emulsificante queda principalmente atrás, de manera que la cantidad de agente emulsificante contenido en el latex es regulado por la cantidad que está contenida en el reactor durante la polimerización-emulsificación. Los procedimientos de polimerización-emulsificación son regulados y controlados de manera que se obtengan emulsiones estables de contenido en sólidos bastante elevado, de forma que se necesite evaporar súbitamente una cantidad de agua menor. Sin embargo, la evaporación súbita es necesaria, por lo menos, para eliminar monómero sin reaccionar.

30

En los últimos años, los elastómeros sintéticos pro-

280125



ducidos por métodos de polimerización en solución han reci-
bido mucha atención, debido, principalmente, a la de avanci-
y ambios en la tecnología. Los problemas de emulsificar y
concentrar la emulsión para producir latex, han creado di-
5 dificultades no experimentadas hasta ahora, a causa de que,
no solo existen diferencias materiales debido a que los
elastómeros son diferentes, sino también a causa de que las
soluciones de estos elastómeros tienen propiedades y carac-
terísticas reológicas muy diferentes. Esto se hará mas eviden-
10 te al continuar esta descripción.

La presente invención proporciona un procedimiento
para producir un latex concentrado de un elastómero sinté-
tico, que comprende emulsificar una solución del elastóme-
ro en un disolvente orgánico para formar una emulsión acuo-
15 sa que contiene de 3% a 30% en peso y, preferiblemente, de
3% a 15% en peso, de elastómero, de 1 a 30 pcc y, preferi-
blemente de 5 a 30 pcc, de un agente emulsificante, de 200
a 1900 pcc y, preferiblemente de 300 a 1900 pcc del disol-
vente orgánico para el elastómero, y de 500 a 3500 pcc de
20 agua, separar la emulsión así formada, a una temperatura y
presión elevadas, pero por debajo de las condiciones en las
cuales hierve el agua, concentrar el latex resultante diluido
por centrifugación, recuperar y reciclar la fase acuosa, in-
cluyendo dicha fase acuosa el agente emulsificante y menos del
25 2,0% en peso de elastómero, y recuperar un latex concentrado
que tiene de 55% a 75% en peso de elastómero. En este proce-
dimiento se proporcionan varias nuevas técnicas y avances para
la preparación de látex de elastómeros sintéticos. Debido a
que los elastómeros sintéticos están contenidos en un disol-
30 vente orgánico, se emplea la operación de separación para eki-

280125



minar el disolvente orgánico. Se elimina también cualquier monómero sin reaccionar que pueda estar presente, aunque el sistema puede estar esencialmente libre de monómero sin reaccionar, ya que la polimerización se puede controlar de manera que se efectua la casi total conversión del monómero. Una modificación particularmente importante que se menciona aquí preliminarmente, es la operación de separar parcialmente el disolvente orgánico, seguida por centrifugación, después de la cual se realiza una separación adicional, seguida por mas centrifugación. Aunque este procedimiento alternativo consigue ultimamente el mismo resultado, tiene la ventaja de aumentar el rendimiento y, con ello, conseguir una economía sustancial, especialmente, en lo que se refiere al coste del aparato.

EL ELASTOMERO SINTETICO

Los procedimientos de esta invención se aplican a cualquier elastómero sintético que esté en forma de una solución en hidrocarburo antes de que empiece la emulsificación, siendo indiferente como se haya obtenido la solución del elastómero sintético en hidrocarburo. En las realizaciones mas preferidas, los procedimientos de esta invención se aplican a elastómeros sintéticos preparados por métodos de polimerización en solución, en los que se utiliza un diluyente orgánico como disolvente y diluyente combinados. El butadieno y el isopreno son representativos de los dienos que se polimerizan por polimerizaciones en solución, utilizando los metodos de polimerización denominados "de baja presión", en los que el catalizador de polimerización puede ser el producto de reacción de un halogenuro de un metal de transición dentro de

280125



los grupos IV - VIII de la Tabla periódica, y un agente reductor tal como un alcoholato de aluminio, halogenuro de alcoholaluminio, hidruro de aluminio y semejantes. Los alcoholos de litio, solos o en combinación con litio metálico, son también catalizadores de polimerización adecuados para los dienos. Se puede obtener así, polibutadieno que tenga un contenido en *cis* 1,4 tan elevado como de aproximadamente 98%, así como polibutadieno que tenga un contenido esencialmente total en *trans* 1,4. También se puede obtener con estos catalizadores a baja presión, por medios conocidos en la técnica, poliisopreno exento esencialmente de gel y exento de ramificación. Otra clase de elastómeros sintéticos son los copolímeros preparados a partir de etileno y otra mono-olefina que tenga hasta 8 átomos de carbono, tal como el copolímero elastomérico de etileno y propileno, el copolímero de etileno y buteno-1, y semejantes. Los terpolímeros elastómeros preparados por polimerizaciones en solución, son igualmente adecuados para las finalidades de la presente invención, y uno de tales terpolímeros es el obtenido a partir de etileno, propileno y un dieno tal como 1,5-hexadieno, preparado por polimerización de una mezcla de monómeros con un catalizador que puede ser el producto de reacción de un agente de reducción de la clase indicada arriba, y un compuesto de vanadio tal como halogenuros de vanadio, oxihalogenuros de vanadio, ésteres de vanadio y semejantes. En todos estos casos, el diluyente es un disolvente tal como pentano, hexano, amileno, benceno y sus derivados halogenados.

Dichos elastómeros comprenden aquellos que son de

280125



origen relativamente reciente. Estas soluciones de elastómeros están además caracterizadas por su viscosidad muy elevada, aunque el contenido en elastómero es relativamente bajo. Así, el contenido en sólidos de la solución

5 de elastómero al final de la polimerización, rara vez excede del 25% de peso, y de hecho, a tales concentraciones se presentan difíciles problemas de manipulación del material, de tal manera que las soluciones contienen, por lo general, del orden de 5 a menos de 25% en peso de

10 elastómero. Si la solución de elastómero es emulsificada, el contenido en sólidos es sustancialmente menor, siendo el bajo contenido en sólidos la causa de que la concentración por los métodos de la técnica anterior, es decir la evaporación súbita de agua, resulte completamente inadecuada. Sin embargo, la invención no está limitada de

15 una manera crítica a los elastómeros preparados por los procedimientos de "baja presión", pudiendo ser también objeto de la presente invención cualquier elastómero producido por polimerizaciones en solución, siendo el polisobutileno representativo de uno de tales elastómeros.

20 Alternativamente, se pueden disolver o redissolver elastómeros que están en forma sólida, después de su preparación por otros medios. El término "elastómero sintético" utilizado en esta Memoria, hace referencia a elastómeros sintéticos definidos de acuerdo con la publicación

25 técnica especial de ASTM nº 184, página 138, en la cual el elastómero está caracterizado, además, por ser en esencia completamente soluble en un disolvente orgánico. En cualquier caso, la preparación de los elastómeros

30 sintéticos no forma parte de esta invención.



280125 LA EMULSIFICACION

La emulsificación de la solución de elastómero comprende reunir agua, un agente tensioactivo, por lo general, en forma de una solución acuosa, y la solución orgánica del elastómero, en un aparato de homogeneización adecuado. El aparato que se emplea no es particularmente crítico, pero debe ser seleccionado de manera que sea suficientemente adaptable para emulsificar soluciones de elastómero en las que el elastómero puede variar de tanda en tanda. A este respecto, se encuentra que es adecuada una bomba centrífuga con un regulador de velocidad variable y/o un by - pass o derivación, aunque también serán adecuados otros aparatos de homogeneización.

Se encontrará que la máxima velocidad de paso a través de un aparato emulsificador particular, puede ser aumentada sustancialmente si la concentración del polímero en el disolvente orgánico no es demasiado elevada, pero las concentraciones particulares dependerán en gran parte de las especies de elastómero y disolvente aplicados. Así, en el caso de una solución de poliisopreno-cis 1,4- en un disolvente alifático, tal como isopentano, amileno, pentano y semejantes, se experimentan velocidades de paso adecuadas para concentraciones del orden de 12 a 16% en peso, pero si la concentración se mantiene del orden de 8 a 10% en peso, se experimentan velocidades de paso mucho más rápidas. Por otra parte, si la concentración es demasiado baja, el coste de separar el disolvente adicional anulará la ventaja de la velocidad de paso más elevada.

La cantidad de agente emulsificante empleado depende de factores tales como los elastómeros sintéticos par-

280125



ticulares que se están emulsificando, el aparato de emulsificación, la elección del agente emulsificante, la concentración de la solución de elastómero, y de variables similares. Una ventaja principal de la presente invención es que se puede emplear cualquier exceso sobre la cantidad mínima de agente emulsificante que puede ser necesaria para producir una emulsión estable, debido a que el exceso es recuperado y reutilizado finalmente, de manera que no se incurre en pérdida del agente emulsificante en exceso. Generalmente, la cantidad mínima de agente emulsificante que se necesita para la emulsificación, abarca desde aproximadamente 1,0 hasta 30,0, partes por ciento de caucho (pcc) y, preferiblemente, desde 4,0 hasta 30,0 pcc. pero la cantidad que está contenida en el látex concentrado es siempre considerablemente mas baja de 30,0 pcc. y variará dependiendo del látex elastómero particular que está siendo preparado, siendo, sin embargo, bastante representativas las cantidades desde aproximadamente 1 hasta 3 pcc. Se pueden emplear de manera adecuada para las finalidades de la presente invención, cualesquiera agentes emulsificantes empleados en la técnica de polimerización en emulsión, existiendo numerosos agentes emulsificantes adecuados disponibles comercialmente. Los agentes emulsificantes mas preferidos son los jabones de sodio o de potasio de ácidos resinicos y/o ácidos grasos, tales como ácido oleico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido araquídico, ácido ricínico, ácidos similares y otros agentes emulsificantes aniónicos. Se encuentra que estos jabones provocan menos formación de espuma durante las subsiguientes

280125



operaciones de separación, encontrándose que producen emulsiones altamente estables. Sin embargo, se pueden emplear otros agentes emulsificantes, existiendo poca diferencia tanto si son catiónicos como no iónicos, siempre que sean solubles en agua. Entre los agentes tensioactivos catiónicos, pueden mencionarse las sales de aminas, tales como hidroxilaminas de esteres de ácidos grasos de cadena larga, sales de amonio cuaternario, como cloruro de tridecibenceno hidroxil etil imidazolínio y cloruro de estearil dimetilbencil amonio, y semejantes. Los agentes tensioactivos no iónicos están representados por los esteres fosforados de alcoholes superiores, tales como alcohol caprílico y octílico, monoesteres de ácido oleico y pentaeritritol, mono-oleato de sorbitán y semejantes.

Como se ha indicado anteriormente, los agentes emulsificantes se añaden preferiblemente en forma de una solución acuosa, y convenientemente, en concentraciones del orden de aproximadamente 0,5 a 2% en la fase acuosa. Se apreciará que la concentración no es especialmente decisiva, ya que la cantidad total de agente emulsificante es más importante.

Se apreciará fácilmente que los procedimientos de emulsificación pueden ser variados. Así, el agente emulsificante puede ser preparado in situ añadiendo el ácido formador del jabón a la solución de elastómero, y añadiendo un hidróxido de metal alcalino a la fase acuosa. La reacción del hidróxido de metal alcalino y del ácido formador del jabón, tiene lugar durante la emulsificación. Si se desea, se pueden cargar todos los ingredientes que

280125



han de ser emulsificados, en un reactor único que se encuentra bajo agitación constante, pudiéndose alimentar seguidamente la mezcla, de una manera continua, al aparato de emulsificación. Alternativamente, se pueden alimentar el agua, la solución de agente emulsificante y la solución de elastómero, por medio de entradas separadas, en el aparato de emulsificación y en las proporciones convenientes, recuperándose y almacenándose la emulsión acuosa resultante para su tratamiento subsiguiente.

10 Como se ha indicado anteriormente, la emulsión acuosa del elastómero sintético debe ser estable a fin de producir un latex mas conveniente. Las emulsiones que no son estables se caracterizan por la separación de la emulsión en dos capas, y esto resultará facilmente evidente si se permite a una muestra estar en reposo durante un corto periodo de tiempo. La estabilidad de la emulsión depende en gran manera del tamaño de partícula medio de la fase de caucho, y el tamaño se controla mas sencillamente ajustando la concentración del emulsificador en la fase acuosa en relación a la fase de caucho, -hidrocarburo. El tamaño de partícula puede ser de disminución, también, reduciendo la velocidad de paso a través del aparato de emulsificación y/o aumentando el grado de reciclo exterior alrededor del aparato de homogeneización. Estas medidas pueden ser tomadas solas o en combinaciones, variando la cantidad de agente emulsificante y la concentración de la solución de elastómero. El producto resultante de la emulsificación, contendrá de 3 a 30% en peso, y preferiblemente, de 3 a 15% en peso de elastómero, prefiriéndose mas las cantidades del orden de 5 a 10% en peso, por razones de



eficacia y economía globales.

280125
EL LATEX DILUIDO

5 El látex diluido es el producto resultante después
de que el diluyente orgánico ha sido separado de la emul-
sión acuosa. La separación se consigue adecuadamente por
arrastré, a temperaturas elevadas, y preferiblemente, a
presiones reducidas. Se apreciara que el disolvente y el
elastómero, antes de ser separados, están en una sola fa-
10 se en forma de una solución. La separación del disolvente
desde la emulsión tiene el efecto de reducir el tamaño de
las partículas de caucho hinchadas, hasta que todo el di-
solvente se ha evaporado. El residuo de la vaporización
es agua, jabón y elastómero, que puede o no contener di-
15 solvente según el grado hasta el cual ha tenido lugar la
separación. Cualquier monómero residual o monómero que per-
manece sin polimerizar, será eliminado también durante
la separación, y la cantidad de monómero variará depen-
diendo de la especie implicada tanto si se utilizan pro-
20 cedimientos continuos o discontinuos, y de consideracio-
nes similares. Por ejemplo, los monómeros sin reaccio-
nar procedentes de la preparación de copolímero elastó-
mero de etileno-propileno, serian probablemente expul-
sados a la atmósfera antes de la separación, de manera
25 que la solución de elastómero contendria muy poco monó-
mero. Por el contrario, cuando los monómeros tienen pun-
tos de ebullición mas elevados, la solución de elastómero
puede contener tanto como un 50% del monómero original,
o aun mas. Existirá muy probablemente algo de formación
30 de espuma durante la separación, y la espuma puede ser

280125

20



manipulada por cualquier procedimiento convencional, excepto que no se recomienda, por lo general, el uso de agentes anti-espumantes, en particular si el látex resultante ha de ser utilizado en la preparación de productos de espuma. Un método preferido de tratar la espuma es permitir que la misma sea arrastrada con el disolvente en evaporación, después de lo cual se pone en contacto la espuma con una superficie fría lo que provoca su aplastamiento. Por este método se consigue la rotura de la espuma por condensación de la fase orgánica. El latex diluido y disolvente resultantes, se pueden separar, a continuación, por un procedimiento de sedimentación, eliminándose el disolvente orgánico recuperado.

Un método especialmente preferido para realizar la separación, es utilizar una pluralidad de recipientes de separación en los que desde cada uno de los separados se separan cantidades de diluyente progresivamente más pequeñas. Por ejemplo, en la primera separación puede eliminarse quizá una cantidad de disolvente del orden de 50 a 85%, y en los separadores subsiguientes se pueden eliminar cantidades menores, hasta que, en el último separador, se separa todo el disolvente orgánico restante. Ajustando de manera adecuada la velocidad de alimentación y las condiciones de evaporación, se puede limitar fácilmente al primer separador la formación de espuma durante la operación de separación, siendo este un método de proceder especialmente adecuado. En un procedimiento más preferido, se utilizan tres separadores en los que se elimina aproximadamente de 60 a 80% de diluyente en el primero, eliminándose en el segundo desde aproximadamente 35 hasta 15%.

280125



y siendo eliminado el resto en el último.

5 El producto al ginal de la separación, es un latex diluido que está esencialmente exento de disolvente orgánico y que contiene el elastómero sintético como dispersión en agua y jabón. El contenido en sólidos, es decir el contenido en caucho, variará mucho dependiendo de las variables anteriormente descritas. El contenido en caucho es, por general, bastante bajo, pudiendo ser del orden de 5 a 10% en peso. El tamaño de partícula medio del caucho en el latex diluido es mas pequeño debido a que el disolvente orgánico, que estaba presente anteriormente, tenia el efecto de hinchar las particulas de elastómero. Las dimensiones de las particulas de caucho no son importantes, ya que la estabilidad del latex diluido está asegurada si la emulsión era estable.

10

15

Se indicó anteriormente que un procedimiento alternativo especialmente ventajoso de la presente invención, comprende una o mas concentraciones entre la pluralidad de etapas de la separación. Tales concentraciones hacen aumentar considerablemente la velocidad de paso a través de la operación de concentración final. Esto será descrito mas completamente en lo que sigue, pero se desea señalar que es durante la preparación del latex diluido cuando pueden tener lugar las concentraciones preliminares.

20

25

LATEX CONCENTRADO

El látex diluido procedente de la operación previa, se concentra por separación de agua y jabón por centrifugación para producir el latex concentrado. Las especifica-

30

280125



5 ciones de la centrifuga se determinan facilmente, basándose en la velocidad de paso requerida y en el contenido en solidos requeridos del latex concentrado. Estos, a su vez, dependen en gran manera de la especie de elastómero sintético implicada, y de su utilidad final. La selección de una centrifuga es de una considerable importancia debido a que la velocidad de paso debe ser suficientemente elevada para las operaciones comerciales y a que las centrífugas de diseño comercial son muy caras. Debido al factor coste, cualquier procedimiento que aumente el rendimiento sin necesitar un número adicional de centrifugas, es de un considerable beneficio y, por esta razón, la preconcentración entre las etapas de la separación es muy beneficiosa.

15 El procedimiento de concentrar el látex por centrifugación, se necesita en los presentes procedimientos debido a que la emulsificación de las soluciones de elastómero necesita grandes cantidades de agua, de manera que el látex diluido contiene también grandes cantidades de agua. En la técnica referente a emulsiones y latex obtenidos por polimerizaciones en emulsión, el contenido en caucho al final de la emulsificación es mucho mas elevado, de manera que la concentración por evaporación súbita de agua es económica. En los procedimientos presentes la evaporación súbita es completamente inadecuada en la práctica, debido a que los requerimientos de calor y el aparato de evaporación súbita necesario para separar el agua serian prohibitivos. Es de considerable importancia el hecho de que la preparación de emulsiones separables y estables, a partir de soluciones de elastómeros,

20

25

30

280125



necesita cantidades bastante grandes de agente emulsificante. Sin embargo, la cantidad de agente emulsificante debe ser grandemente reducida, a fin de producir un latex concentrado adecuado. La concentración por centrifugación permite expulsar el agente emulsificante en exceso, al tiempo que permite también la recuperación y reutilización del exceso. Esto se verá mas facilmente con los ejemplos. El contenido en solidos del latex es de una importancia considerable cuando el latex ha de ser utilizado para la preparación de artículos hechos por inmersión y espuma vulcanizada, y esto se controla también facilmente por el grado de centrifugación. Cuando el latex ha de ser empleado como intermediario para la recuperación del caucho por coagulación, el contenido en solidos y el contenido en agente emulsificante son de menor importancia. El contenido en sólidos necesario del látex concentrado, variará, como se ha indicado arriba, dependiendo de factores tales como la especie de elastómero, la especie de agente emulsificante y la utilidad final. El contenido en sólidos del látex, debería ser, por lo general, desde 55% hasta 75% en peso, prefiriéndose mas en todos los casos de 60 a 70% en peso. Para el latex de poliisopreno-cis 1,4 lo más preferido es que el contenido en sólidos esté en exceso de aproximadamente 62%; para el polibutadieno-cis 1,4 el contenido en sólidos puede ser considerablemente menor y ser todavia aceptable, pero en ningún caso debe estar el contenido en sólidos por debajo del 55% en peso, cuando el látex haya de ser utilizado para la preparación de espumas vulcanizadas o artículos hechos por inmersión, ya que resultan productos inferiores. Se



280125

70

prefiere que el contenido en sólidos sea tan elevado como sea compatible con un procedimiento globalmente económico. A medida que el contenido en sólidos aumenta, las especificaciones del aparato de centrifugación se hacen más exigentes. Para un contenido en sólidos de aproximadamente 75%, el coste de aparato y el tiempo de centrifugación pueden no resultar económicos, encontrándose que aproximadamente un 70% en peso es un máximo factible y adecuado.

5

10 Una ventaja de esta invención es que el elevado contenido de agente emulsificante en el suero, se utiliza recuperandolo y reciblandolo al recipiente para reposición del emulsificador. La pequeña cantidad de elastómero que puede estar contenida en el suero no es suficiente para necesitar ningún esfuerzo particular para su separación. Si en el suero existe demasiado elastómero, seria mejor, entonces, reducir la velocidad de centrifugación, más bien que tratarlo con agente emulsificante reciclado. La concentración de agente emulsificante en el láxte final concentrado, como se ha indicado anteriormente, será, por lo general, del orden de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 3,0 partes por ciento de elastómero.

15

20

En vez de separar el disolvente orgánico en una serie directa de evaporaciones súbitas, es especialmente ventajoso que la primera evaporación súbita vaya seguida por una preconcentración por centrifugación. Después de esto tienen lugar las evaporaciones súbitas subsiguientes y la concentración final. Alternativamente, cada operación de evaporación súbita puede ir seguida por una preconcentración por centrifugación. Empleando una preconcentración

25

30

280125



única después de la primera evaporación súbita, puede aumentarse la velocidad de paso hasta tanto como cinco veces, y esto se describirá mas completamente en los ejemplos. Se recupera el disolvente, y la fase acuosa se puede reciclar hasta el recipiente de reposición de la emulsificación. La cantidad de disolvente en la fase cauchodisolvente contenida en la alimentación para la preconcentración, no es critica y variará dependiendo de las condiciones de la separación, naturaleza del disolvente y variables similares. Sin embargo, se encuentra que es más eficaz que las condiciones de la separación se ajusten de manera que la alimentación para la preconcentración contenga aproximadamente partes iguales en peso de disolvente y sólidos de elastómero.

EJEMPLO I

En una bomba centrifuga de alta velocidad que funciona a unas 3500 revoluciones por minuto se alimenta, a 0,7 gpm. una corriente de una solución al 10% en peso de poliisopreno- 92% cis 1,4 (V.I. 10,0 dl/gl en amileno que contiene 0,8 pcc de ácido resínico. Al mismo tiempo, se alimenta una corriente acuosa que contiene resinato potásico de reciclo (10,0 pcc), agua (2.200 pcc) e hidróxido potásico (0,2 pcc), a velocidad de 1,0 gpm. Se obtiene como resultado una emulsión hasta que se emulsifica mas en un homogeneizador de tubo de Eppenbach, para formar una emulsión estable. Seguidamente, se separa la emulsión en un recipiente de evaporación súbita a presión, a 43,3°C y 0,21 kilos/cm² manométricos. El látex diluido contiene 4% en peso de elastómero y tiene un contenido

280125



de resinato potásico de 11 pcc. El látex diluido resul-
tante se hace pasar a través de un separador centrifu-
go, hasta que el contenido en elastómero sea aproxima-
damente 60% en peso, y el contenido en jabón se haya
5 reducido hasta aproximadamente 2 partes por 100 de elas-
tómero.

EJEMPLO II

Para este experimento, se emulsifica poliisopreno-
10 92,5% cis 1,4 de V.I. 8,0 dl/g. contenido en amileno mixto
como solución al 12,5% en peso, con una solución acuosa
de resinato potásico al 1,5% en peso. La solución de ja-
bón y la solución de elastómero se alimentan a una bomba
de emulsificación en volúmenes aproximadamente iguales.
15 La bomba de emulsificación tiene un impulsor de 22,86
cm. que gira a 3500 rpm. La emulsión resultante contiene
aproximadamente 4,9% en peso de elastómero como emulsión
estable. La emulsión comprende también aproximadamente
33,5% de disolvente, 60,7% en agua, siendo el resto el
20 emulsificador. Después de esto la alimentación pasa a
tres recipientes de separación subsiguientes, en los que
las alimentaciones aproximadas, en partes en peso, son co-
mo sigue:

	1º	2º	3º
25 Elastómero	4,9	8,2	8,8
Disolvente	33,5	8,2	1,0
Agua	60,7	82,4	88,9
Emulsificante	0,9	1,2	1,3

El látex diluido resultante, que está esencialmente li-
30 bre de disolvente, contiene aproximadamente 9,1% de elas-
tómero, 89,5% de agua y 1,4% de emulsificador. El látex
diluido se concentra, a continuación, en una centrífuga.

280125



hasta que el contenido en sólidos sea de aproximadamente
60 hasta 70% en peso, siendo el resto agua y agente
emulsificante. El producto está de nuevo esencialmente
libre de disolvente. El suero procedente de la operación
5 de centrifugación, que contiene aproximadamente 1,3% en
peso de agente emulsificante, se recicla a un recipien-
te de almacenamiento, en el que se prepara para ser vuel-
to a utilizar. El suero puede contener también desde apro-
ximadamente 1 hasta 2% en peso de elastómero, aunque se
10 prefiere ajustar la velocidad de centrifugación de mane-
ra que el suero contenga menos de aproximadamente 1% en
peso, por lo menos.

EJEMPLO III

15 En vez de evaporar súbitamente todo el disolvente
en una operación única de separación, seguida por cen-
trifugación, como en el Ejemplo I, o de evaporar súbi-
tamente en una pluralidad de separadores en serie, antes
de concentrar, como en el Ejemplo II, la emulsión del
20 Ejemplo II se separa hasta 100 partes de disolvente por
100 partes de poliisopreno emulsificado en el primer
separador. La emulsión parcialmente separada se centri-
fuga, a continuación, hasta que el contenido de hidro-
carburo-elastómero sea de aproximadamente 60% en peso,
25 después de lo cual se separa el disolvente remanente y
se vuelve a centrifugar el látex hasta que el contenido
en sólidos sea del 60%. Las partículas de caucho suspen-
didas después de la primera evaporación súbita, tienen
un diámetro medio de 1,34 veces el diámetro del elastó-
30 mero exento de disolvente, es decir, el del látex dilui-



280125

do. Esto es debido a que el disolvente actúa hinchando
las partículas y aumentando, con ello, el tamaño de las
mismas. De manera similar, la densidad del polímero hin-
chado es más baja, y en este caso, asciende a 0,7 veces
5 la del látex diluido. Se encuentra que la velocidad de
paso aumenta aproximadamente 370%, hasta alcanzar un
contenido en sólidos final de aproximadamente 60%. El
disolvente eliminado por las evaporaciones súbitas y el
agente emulsificante procedente de la centrifugación,
10 se recuperan y se desuelven a un recipiente adecuado para
su tratamiento subsiguiente y reutilización.

En los ejemplos anteriores, se realizan experi-
mentos comparativos con diversos jabones, encontrándose
que la clase preferida arriba mencionada de agentes emul-
sificantes da como resultado una formación de espuma sus-
15 tancialmente menor durante la separación, al tiempo que
produce también un látex que últimamente da como resulta-
do espumas vulcanizadas altamente adecuadas.

EJEMPLO IV

20 Se repiten los procedimientos del Ejemplo III, con
la excepción de que en este experimento se prepara el
elastómero a partir de una solución al 20% en peso de
butadieno en benceno. El producto de polimerización con-
25 tiene aproximadamente 15% de polibutadieno de 98% cis 1,4
disuelto en benceno, conteniendo también algo de butadie-
no ya que la polimerización se conduce hasta aproxima-
mente el 60% de conversión. La emulsificación se consigue
de la misma manera utilizando jabones potásicos de resina
30 como solución acuosa al 1,5%. La evaporación súbita se -

280125 200



realiza en una serie de separadores en la que el primer
separador funciona en condiciones en las que se elimina
aproximadamente el 60% de benceno. Seguidamente, se realiza
una preconcentración después de la cual se efectúan dos
5 operaciones de evaporación súbita adicionales, para elimi-
nar el disolvente benceno remanente, seguidas por una con-
trifugación final hasta que el contenido en sólidos alcan-
za aproximadamente 62,5%. El suero procedente de las ope-
raciones de centrifugación se recupera para su reutiliza-
10 ción.

Se obtiene el mismo contenido en sólidos sin una
preconcentración, con la excepción de que la velocidad
de paso aproximadamente 4 veces más larga.

EJEMPLO V

15 Para este experimento se repite el procedimiento
de los Ejemplos precedentes, con la excepción de que el
elastómero es el copolímero de etileno y propileno di-
suelto en pentano, en el cual el contenido en etileno
20 es de aproximadamente 72 moles por ciento. Suele que el
copolímero es más conveniente para las espumas vulcaniza-
das cuando el contenido en sólidos del látex es del or-
den de aproximadamente 70% en peso. A fin de obtener
el contenido en sólidos más elevado, la centrifugación
25 primera y segunda pueden necesitar más tiempo, y esto
tiene el efecto de reducir la velocidad de paso. En este
caso, la primera separación se efectúa para eliminar
aproximadamente el 55% del disolvente, la segunda eli-
mina aproximadamente el 35%, y la última elimina el res-
30 to. Puede ser de utilidad reunir el suero de la primera

280125

20



y segunda centrifugaciones, y reciclarlo para volver a utilizar el agente emulsificante.

EJEMPLO VI

5 Para este experimento, se prepara un látex de
62% en sólidos, a partir de una solución en heptano de
un terpolímero de etileno, propileno y hexadieno-1,5. La
emulsificación es como se describe arriba, pero se ad-
vierte que una mezcla de resinato potásico y estearato
potásico funciona como agente de emulsificación mas ade-
10 cuado. Además, el látex concentrado es adecuado si el
contenido en sólidos es tan bajo como 58% en peso. Por
esta razón, un procedimiento adecuado consiste en una
preconcentración única, aunque se prefiere mas un con-
tenido en sólidos mayor. En cualquier caso, se recicla
15 al suero procedente de la preconcentración para volver
a utilizar el agente emulsificante contenido en él.

La presente invención proporciona la mayor ven-
taja para la preparación de látex concentrados a partir
de látex diluidos y emulsiones acuosas, en las que el
20 contenido en sólidos de la emulsión es bastante bajo, es
decir, del orden de menos del 15% en peso. Sin embargo,
el contenido en sólidos será, mas generalmente, del or-
den de 5 a 10% en peso. Las emulsiones están caracteri-
zadas, además porque pueden estar exentas de monómeros
25 sin reaccionar ya que es conveniente algunas veces reali-
zar las polimerizaciones hasta conversión esencialmente
completa del monómero, mas bien que recuperar monómero
sin reaccionar para volver a utilizarlo. Por otra par-
te, los látex polímeros preparados a partir de emulsiones
30 preparadas por polimerización en emulsión, contienen can-

280125



4

tidades sustanciales de monómeros sin reaccionar que son eliminadas juntamente con algo de agua durante la separación. La eliminación de agua por separación, necesita, como es natural, temperaturas mas elevadas y presiones bastante mas bajas, pero este coste elevado está compensado por el contenido en sólidos mucho mas alto de la emulsión, de tal manera que no es necesario eliminar tanta agua. Todavía más, como las polimerizaciones de emulsificación emplean agentes emulsificantes desde el principio de la polimerización, no se necesita, por lo general, reducir el nivel de agente emulsificante como en el presente caso, que emplea cantidades sustanciales de agente emulsificante a fin de producir una emulsión de la solución de elastómero.

5

10

15

20

25

30

Los procedimientos de la presente invención pueden ser modificados en numerosos aspectos. Así, las operaciones de centrifugación pueden ser modificadas por el uso de diversas técnicas empleadas para mejorar la eficacia y la velocidad de paso. Sin embargo, la reutilización del suero de jabón para emulsificación y los requerimientos severos para el uso final de los látex, limitan el posible uso de aditivos en la centrifuga. Este es especialmente el caso cuando el procedimiento se estructura para operaciones continuas. Se apreciará también que el procedimiento es muy adecuado para la preparación de látex mixtos, en cuyo caso es mejor preparar una mezcla de emulsiones, separar el disolvente y, a continuación, realizar la concentración. Sin embargo, este procedimiento necesita que el agente emulsificante sea el mismo, o por lo menos compatible, para ambas emulsiones. Si se desea, puede tratarse la emul-

280125



5 sión mientras contenga ingredientes que puedan ser necesarios para tratamiento posterior. Así, cuando se han de preparar productos espumados, se pueden añadir a la emulsión o látex diluido, agentes de vulcanización, como azufre, aceleradores, óxido de zinc, cargas, pigmentos y materiales de naturaleza similar, antes de efectuar la operación de concentración. Todavía otras modificaciones serán fácilmente evidentes para personas expertas en la técnica.

10 Esta solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A. con fecha 21 de agosto de 1961, bajo el número 132.548, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial.

15

- N O T A -

20 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

25 1º. - Un procedimiento para producir un látex concentrado de un elastómero sintético, que comprende emulsificar una solución del elastómero en un disolvente orgánico, para formar una emulsión acuosa que contiene de 3 a 30% en peso de elastómero, de 1 a 30 pcc. de un agente emulsificante, de 200 a 1900 pcc del disolvente orgánico para el elastómero, y de 500 a 3500 pcc de agua. separar la emulsión así formada a una temperatura y presión elevadas, pero por debajo de las condiciones en las que

30

280125 2007



el agua hierve, concentrar por centrifugación el látex diluido resultante, recuperar y reciclar la fase acuosa, incluyendo dicha fase acuosa agente emulsificante y menos del 2,0% en peso de elastómero, y recuperar un látex concentrado que tiene de 55 a 75% en peso de elastómero!

2º. - Un procedimiento de acuerdo con el punto 1, en el cual la emulsión acuosa formada a partir de la solución de elastómero sintético, contiene de 3 a 15% en peso de elastómero, de 5 a 30 pcc de un agente emulsificante y de 300 a 1900 pcc del disolvente orgánico para el elastómero.

3º. - Un procedimiento de acuerdo con los puntos 1 ó 2, en el cual la solución del elastómero en un disolvente orgánico, contiene de 5 a 25% en peso de elastómero.

4º. - Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes, en el cual la emulsión acuosa formada a partir de la solución de elastómero sintético contiene de 5 a 10% en peso de elastómero.

5º. - Un procedimiento como se indica en cualquiera de los puntos precedentes, en el cual el látex concentrado tiene un contenido en elastómero de 60 a 70% en peso.

6º. - Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes, en el cual al separar la emulsión acuosa formada de la solución de elastómero sintético, se permite que la espuma producida durante la operación de separación sea arrastrada con el disolvente orgánico en evaporación, después de lo cual la espuma se pone en contacto con una superficie fría y se deja aplastar.



7^a. - Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes, en el cual la operación de separación se realiza por medio de una pluralidad de evaporaciones súbitas, eliminándose en cada evaporación súbita cantidades de disolvente progresivamente menores.

5 8^a. - Un procedimiento de acuerdo con el punto 7, en el cual en una primera evaporación súbita se elimina de 60 a 80% de disolvente orgánico, en una segunda evaporación súbita de 35 a 15%, y en una tercera evaporación súbita, el resto de disolvente orgánico.

10 9^a. - Un procedimiento como se indica en el punto 7 ó punto 8, en el cual por lo menos la primera evaporación súbita es seguida por una preconcentración por centrifugación.

15 10^a. - Un procedimiento como se indica en el punto 9, en el cual cada una de las evaporaciones súbitas es seguida por una preconcentración por centrifugación.

20 11^a. - Un procedimiento como se indica en cualquiera de los puntos precedentes, en el cual el elastómero sintético es poliisopreno que tiene un contenido en cis 1,4 predominante.

 12^a. - Un procedimiento como se indica en cualquiera de los puntos 1 a 10, en el cual el elastómero sintético es polibutadieno que tiene un contenido en cis 1,4 predominante.

25 13^a. - Un procedimiento como se indica en cualquiera de los puntos 1 a 10, en el cual el elastómero sintético es un copolímero de dos mono-olefinas que tienen hasta 8 átomos de carbono.

30 14^a. - Un procedimiento como se indica en cualquiera de los puntos 1 a 10, en el cual el elastómero sinté-

280125



tico es un terpolímero de dos mono-alfa-olefinas que tienen hasta 8 átomos de carbono, y un dieno conjugado.

5 15º. - Un procedimiento para la fabricación de artículos por inmersión o artículos de caucho espumados, en el cual se hace uso de un látex concentrado de un caucho sintético, producido por un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 14.

16º. - Un procedimiento para producir un latex concentrado de un elastómero sintético.

10 Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 20 Mayo 1957

F.A.
Alberto de Elcano