

16 ABR. 1963

P.- 23.793

P. 677 3p

Rehecha I



283726

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 TRATAR DISPERSIONES ACUOSAS DE UNA
O MAS SUSTANCIAS ORGANICAS MACROMOLECULARES"

La presente invención se refiere a un procedimien-
to para tratar dispersiones acuosas de una o más sustan-
cias orgánicas macromoleculares con líquidos orgánicos.
La invención se refiere en particular al tratamiento de
5 látex obtenidos directamente por polimerización en emul-
sión como, por ejemplo, látex de cauchos sintéticos, y
tiende en particular a la aglomeración de las partículas
sólidas macromoleculares. La invención se refiere asimis-
mo al tratamiento de mezclas de dos o más látex diferen-
10 tes, o de látex que contienen parte de la sustancia o sus



tancias macromoleculares en solución, y/o que contienen sustancias de carga tales como negro de humo. El nuevo procedimiento comprende asimismo el tratamiento de látex formados total o parcialmente por soluciones de polímeros emulgentes en agua, incluidos los látex consistentes en mezclas de dispersiones así obtenidas, y los preparados por polimerización en emulsión.

El procedimiento conforme a la invención tiende en particular a la preparación de dispersiones estables de cauchos sintéticos, tales como los de estireno-butadieno, con gran contenido de materia sólida, y especialmente de látex que, debido a su elevado contenido de materia sólida, resultan adecuados para la preparación de cauchos esponjosos o multicelulares y, si así conviene, de cauchos esponjosos que contengan cargas de refuerzo de, por ejemplo, negro de humo.

El nuevo procedimiento es asimismo muy adecuado para preparar coagulados que contengan cargas muy homogéneamente distribuidas, en particular coagulados de caucho sintético que contengan negro de humo.

Sabido es que las partículas sólidas de los látex de cauchos sintéticos obtenidos por polimerización en emulsión, por ejemplo, de cauchos de estireno-butadieno, pueden agrandarse añadiendo a los látex una vez concluida la polimerización, una proporción dada de un agente de expansión consistente en uno o más hidrocarburos alifáticos, aromáticos o halogenados con un punto de ebullición comprendido entre -50°C y $+200^{\circ}\text{C}$ (Memoria descriptiva de la patente U.S. 2.897.168; Rubber World, 132 (1955), 471 - 477). De cierto número de dichos agentes de expansión,



tales como el benceno, tolueno, xileno, ciclohexano, cloroformo y tetracloruro de carbono, el valor del parámetro χ de interacción de Flory-Huggins respecto a los cauchos de butadieno-estireno es menor de 0,6 (Trans. Faraday Soc., 54 (1958), 1731-1747 y Rubber Chem. and Technol., 34 (1961), 901).

En este procedimiento es probable que ocurran pérdidas de coágulo, en tanto que los efectos beneficiosos se obtendrán solamente si se utilizan látex de concentración relativamente alta.

Si las partículas sólidas de los látex diluidos han de ser también agrandadas por tratamiento con dichos agentes de expansión, las proporciones de agente de expansión necesarias son considerablemente mayores que las indicadas en la descripción del mencionado procedimiento. Los efectos son entonces, además, menos fuertes y las pérdidas por coagulación mayores.

También es sabido que el agrandamiento de partículas de látex de goma sintética cuyo pH sea al menos de 9, puede efectuarse reduciendo primero el pH a 4,5 - 7,5, añadiendo entonces un alcohol alifático o cicloalifático tal como el metílico, etílico, propílico, amílico, hexílico, ciclohexílico u octílico, y volviendo a subir a continuación el pH a por lo menos 9 (Memorias descriptivas de las patentes U.S. 2.538.273 y 2.548.802). Con arreglo a otro procedimiento también conocido, se procura un aumento del tamaño medio de partículas de látex de caucho sintético mediante la adición de una solución acuosa de acetona (Memoria descriptiva de la patente U.S. 2.484.425). Estos procedimientos tienen también la desventaja de que



si se quiere lograr un efectivo agrandamiento de las partículas, hay que añadir tal cantidad de los mencionados alcoholes, o tanta acetona, que a menudo se produce de nuevo una floculación parcial.

5 Se ha descubierto ahora un procedimiento con el cual se obvian las desventajas de los mencionados métodos conocidos, al propio tiempo que puede lograrse un agrandamiento de partículas muy efectivo, sin necesidad de partir de látex previamente concentrado; procedimiento, también, mediante el cual es sencillo incorporar a los látex otras sustancias macromoleculares y/o cargas, o mediante el cual se obtienen productos de coagulación (coagulados) partiendo de mezclas íntimas de diversas sustancias macromoleculares, o de sustancias macromoleculares y cargas.

10 Con arreglo al procedimiento que aquí se reivindica, las partículas sólidas de látex se ponen en contacto con un componente A, que se definirá con mayor precisión más adelante (que incluye, entre otros, algunos de los agentes de expansión mencionados en la Memoria descriptiva de la patente U.S. 2.897.168) y con un componente B, que también se definirá luego con mayor precisión (que incluye los alcoholes arriba mencionados y también acetona), después de lo cual se retiran o extraen de la dispersión los dos componentes.

25 La definición del componente A es: uno o más compuestos orgánicos que:

- 1) no dan reacción ácida en la fase acuosa;
 - 2) tienen un punto de ebullición comprendido entre
- 30 -50°C y +200°C;



3) a la temperatura y presión a las cuales se efectúa el tratamiento, tienen una solubilidad de a lo sumo 10 gramos en 100 ml de agua; y

4) se eligen de modo que, respecto a la sustancia macromolecular o en relación con al menos una de las sustancias macromoleculares, el valor del parámetro χ de interacción de Flory-Huggins (véase Trans. Faraday Soc., 54 (1958), 1731-47 y Rubber Chem. and Technol., 34 (1961), 901) del compuesto orgánico, o el índice χ medio volumétrico de los compuestos orgánicos colectivamente considerados es menor de 0,6.

El componente B puede definirse con mayor precisión como consistente en uno o más compuestos orgánicos que no dan reacción ácida hacia la fase acuosa, contienen más de un átomo de carbono y tienen un punto de ebullición comprendido entre -50°C y $+195^{\circ}\text{C}$, y cuya solubilidad a la temperatura y presión del tratamiento es mayor de 10 g en 100 ml de agua.

Por consiguiente, y en particular, la elección de A depende (según el valor del índice χ) de la naturaleza de las sustancias macromoleculares.

El procedimiento que aquí se reivindica puede ahora describirse con mayor precisión como procedimiento para tratar dispersiones acuosas de una o más sustancias sólidas orgánicas macromoleculares por contacto de éstas dispersiones con un componente A como el arriba definido, y extracción ulterior de este componente respecto de las dispersiones, siendo rasgos característicos los de que (1) las dispersiones, además de con A, se ponen también en



contacto con un componente B como el también definido más arriba; (2) en este tratamiento, la relación o cociente de pesos de las sumas de sustancias (s) macromolecular (es) más el componente A respecto a la suma del agua más el componente B vale a lo sumo 5; y (3) al final del tratamiento se retira o extrae también de las dispersiones el componente B.

La relación de pesos arriba mencionada bajo el epígrafe (2) se considera de preferencia comprendida entre 0,5 y 3.

El contacto con los componentes A y B puede lograrse de un modo cualquiera, y se hace generalmente mientras los ingredientes son vigorosamente agitados, por ejemplo, con el auxilio de un turbomezclador o una batidora. La duración del contacto no necesita ser mayor de uno o unos pocos minutos.

El efecto de este contacto sobre las sustancias macromoleculares es el de producir expansión o hinchazón, además de lo cual puede también efectuarse una aglomeración si los látex están suficientemente concentrados.

Si el componente A consta de más de un compuesto orgánico, los índices χ de estos compuestos pueden diferir entre sí, siempre y cuando el índice χ medio volumétrico de la mezcla de estos compuestos satisfaga el requisito indicado. Por consiguiente, el componente A puede incluso contener un componente A' que conste de uno o más compuestos cuyo índice χ sea de 0,6 o más.

Este componente A' puede ponerse en contacto con la dispersión al mismo tiempo que la otra parte de componente A, y el A' puede entonces considerarse, por ejemplo,



como diluyente del resto de A. Ahora bien, el contacto de A' con los látex puede tener lugar también antes o después de efectuado el contacto con la otra parte de A, por ejemplo, añadiendo por separado el componente A'.

5 El componente B, de preferencia, se pone en contacto con la dispersión al mismo tiempo que el componente A, o bien después de haber puesto en contacto el componente A con la dispersión. Sin embargo también es posible poner primero en contacto el componente B con la dispersión.

10 Los látex a tratar conforme al invento son de preferencia látex obtenidos por polimerización en emulsión.

Aun cuando, como ya se ha dicho, el contacto del látex con los componentes A y B puede lograrse de un modo cualquiera, los látex obtenidos por polimerización en emulsión, de preferencia, no son mezclados con el componente A hasta después de concluida la polimerización. Su mezcla con el componente B, en estos casos, se efectúa también de preferencia después de la polimerización. La adición del componente B o de una mezcla del componente A y el componente B durante la polimerización es, con todo, también posible, si bien asimismo el componente B, por ejemplo, puede adecuadamente estar ya presente cuando comience la polimerización.

25 La temperatura a la cual se realiza el tratamiento reivindicado se hallará comprendida generalmente entre 0°C y 100°C. Ahora bien, pueden también aplicarse temperaturas inferiores y superiores. La presión durante el tratamiento dependerá principalmente de la temperatura aplicada y de los puntos de ebullición de los componentes A y B, y en general se elegirá de modo que los componentes A

30



y B estén líquidos.

Las dispersiones a tratar son, en particular, látex obtenidos por polimerización en emulsión a temperaturas superiores a 0°C, de preferencia con el auxilio de fórmulas "redox" a temperaturas de 0°C-40°C.

El procedimiento conforme a la invención se aplica, en particular, a dispersiones que contienen copolímeros de estireno-butadieno. En la preparación de estos copolímeros puede haberse aplicado cualquier relación de estireno a butadieno. Además de los cauchos de estireno-butadieno, pueden utilizarse copolímeros que contienen más de 45% en peso de estireno y se conocen con el nombre de "resinas de alto contenido de estireno". Además, las sustancias macromoleculares pueden ser polibutadieno y poliestireno. Son también adecuados los copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, tales como los cauchos de nitrilo, y también el neopreno, poliisopreno, poli(cloruro de vinilo) y poli(ésteres de vinilo), tales como el poli(acetato de vinilo).

En ciertos casos puede ser importante que haya más de una sustancia macromolecular presente en la dispersión a tratar, por ejemplo más de uno de dichos polímeros y/o copolímeros. A este fin, por ejemplo, se pueden mezclar dos o más dispersiones de distintas sustancias macromoleculares y someter la mezcla al tratamiento conforme a la invención. Así, por ejemplo, las mezclas de látex de cauchos de nitrilo obtenidos por polimerización en emulsión y los látex de poli(cloruro de vinilo) pueden muy adecuadamente ser tratados con arreglo al nuevo procedimiento.

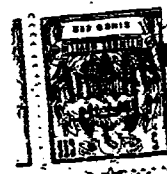
El nuevo procedimiento puede ser aplicado asimismo



al tratamiento de látex artificiales obtenidos por dispersión en agua de soluciones de compuestos orgánicos macromoleculares en disolventes orgánicos que no muestran reacción ácida hacia la fase acuosa, y que luego en general se extraen o separan de las dispersiones obtenidas. Los látex artificiales pueden prepararse, por ejemplo, partiendo de soluciones de caucho natural, poliisobuteno, caucho de butilo, copolímeros elastoméricos formados, total o predominantemente, a base de alfa-olefinas, por ejemplo, etileno y propileno y/o butileno-1, y también cis-1,4-poliisopreno y cis-1,4-polibutadieno. Las soluciones de estos polímeros a emulsionar son en general las soluciones obtenidas en polimerizaciones con disolvente. Los látex artificiales se mezclan entonces de preferencia, antes de o durante el tratamiento con A y B, con látex producidos por polimerización en emulsión.

Mediante el procedimiento conforme a la invención es posible también producir látex que contengan más de una sustancia macromolecular, por adición, a los látex a tratar, antes de o durante el contacto con A y B, de otra sustancia orgánica macromolecular en forma de solución. El disolvente utilizado a tal fin, como los componentes A y B, no debe mostrar reacción ácida para con la fase acuosa.

Usualmente, el disolvente elegido para la sustancia macromolecular a añadir consiste en uno o más compuestos del tipo del componente A y/o del componente B, y de preferencia se hace uso del mismo componente A, del mismo componente B o de la misma mezcla de componentes A y B con los cuales se vaya a tratar el látex.



En ciertos casos como, por ejemplo, cuando se aña de un poli(acetato de vinilo) saponificado (por tanto, un poli(alcohol de vinilo)) se puede emplear agua como disolvente.

Es asimismo posible utilizar, como disolvente para la sustancia macromolecular a añadir, un componente A', esto es, un constitutivo de A que se distingue del resto del componente A en que su índice χ o el valor medio volumétrico de χ , es de al menos 0,6. Si así conviene o es necesario, cuando se utilice tal disolvente, la solución así obtenida de la sustancia macromolecular a añadir puede ir dispersa en el resto del componente A, en el componente B o en una mezcla de ambos.

Para componente A se prefieren los representativos que tengan un índice χ en relación con la sustancia macromolecular, o al menos con una de las sustancias macromoleculares, de menos de 0,5. Asimismo, en presencia de un componente A', el valor medio en volumen de χ para los constitutivos colectivos del componente A es de preferencia menor de 0,5. Son representativos, particularmente buenos, como componentes A para el tratamiento de cauchos de estireno-butadieno y de butadieno-acrilonitrilo, el benceno y los bencenos que contienen como sustitutivos uno o más grupos de alcohol como, por ejemplo, tolueno, xileno, cumeno; asimismo, el triclorometano (cloroformo) y el tetraclorometano (tetracloruro de carbono). Para los cauchos de estireno-butadieno y cauchos butílicos, los hidrocarburos cicloalifáticos saturados, con 5 ó 6 átomos de carbono en la molécula son también adecuados representantes del componente A.

283726



En general, los representantes adecuados del componente A' son principalmente hidrocarburos o hidrocarburos halogenados, naturalmente siempre que tengan un índice χ de al menos 0,6.

5 Como ejemplos de un componente A que contiene un constitutivo A' están, en el caso de los cauchos de estireno-butadieno: el hexano comercial, que contiene ciclohexano entre otros compuestos; y también las mezclas de benceno y hexano.

10 Como componentes B son particularmente elegibles los alcoholes saturados con 2-4 átomos de carbono, en particular el alcohol de isopropilo, y también las cetonas, en particular la acetona. Son ejemplos de compuestos también muy apropiados como componente B los siguientes:
15 metilacetona, alcohol de furfurilo, metil-cellosolve (= 2-metoxietanol), alcohol de diacetona, dioxano, éter dimetilico, piridina, nitrometano, etilenclorhidrina y acetato de metilo.

20 Las relaciones en volumen de componente A a componente B a aplicar están usualmente comprendidas entre 10:90 y 99:1.

25 Cuando se utilizan como componente B alcoholes monovalentes saturados de 2-4 átomos de carbono como, por ejemplo, alcohol de isopropilo, la relación en volumen de componente A a componente B está de preferencia comprendida entre 70:30 y 95:5. Esto es lo que sucede en particular cuando como componente A se utiliza benceno, un alcohol-benceno, triclorometano o tetraclorometano.

30 Si, en condiciones por lo demás similares, se sustituye el alcohol por acetona, prefiérense las relaciones



en volumen de A a B comprendidas entre 70:30 y 98:2.

El procedimiento conforme a la invención es aplicable asimismo a látex que contengan pigmentos o cargas, y en particular cargas de refuerzo tales como negro de humo o ciertas resinas como, por ejemplo, resinas de fenol-formaldehído, resinas de urea-formaldehído, resinas de cumarona y resinas a base de aceites minerales. Las cargas pueden ser añadidas antes de o durante el tratamiento con A y B, por ejemplo, en forma de dispersión en el componente A, en el componente B, en una mezcla de componentes A y B o en el componente A'. De esta manera se asegura la obtención de una mezcla muy íntima de los materiales de carga con las sustancias macromoleculares. Ahora bien, es asimismo muy posible añadir una dispersión de la carga en agua al látex, antes de ponerlo en contacto con dichos componentes. Las dispersiones de cargas mencionadas son de preferencia dispersiones estables, por ejemplo, dispersiones obtenidas aplicando un estabilizador de dispersiones como, por ejemplo, un emulgente y/o un coloide protector.

Son particularmente elegibles como emulgentes para preparar las dispersiones a tratar conforme a la invención, las sales de ácidos grasos, ácidos resínicos o ácidos monocarboxílicos ramificados que tengan de 8 a 40 átomos de carbono en la molécula. También pueden emplearse otros estabilizadores de dispersiones, como los emulgentes aniónógenos, así como cationógenos o no ionógenos, y también los coloides protectores, para la polimerización en emulsión o para la dispersión de soluciones de sustancias macromoleculares o para la dispersión de cargas en



agua o en uno o más de los componentes A y B o en sus com
ponentes constitutivos.

El procedimiento conforme a la invención puede
ser realizado asimismo en presencia de uno o más electró-
5 litos. Cuando se usan látex obtenidos por polimerización
en emulsión, el electrólito se añade de preferencia antes
de o durante la polimerización. Son ejemplos de electróli-
tos adecuados el cloruro potásico, cloruro sódico, fosfato
trisódico, fosfato tripotásico, pirofosfato potásico, sul-
10 fato potásico, sulfato sódico, borato sódico, cloruro lí-
tico y, en particular, las sales amónicas tales como el
sulfato amónico y el carbonato amónico.

La presencia de electrólitos durante la polimeri-
zación es conveniente porque tiene un favorable efecto so-
15 bre el tamaño de las partículas de polímero formadas, en
tanto que se impide que suba demasiado la viscosidad de
la mezcla de reacción.

En ciertos casos, puede ser aconsejable concen-
trar las dispersiones antes del tratamiento con los com-
20 ponentes A y B, por ejemplo, por evaporación pelicular.
Los látex de cauchos de estireno-butadieno producidos de
manera usual, tales como los obtenidos por polimerización
en emulsión después de extraídos los monómeros sin con-
vertir, 20% en peso. Un látex de este género puede con-
25 centrarse, por ejemplo por evaporación a un contenido de
materia sólida de alrededor de 30% a 45% en peso, sin que
su viscosidad suba demasiado ni ocurra floculación.

Después del tratamiento de los látex, hayan sido
o no concentrados, con componentes A y B conforme a la
30 invención, resulta, en particular con látex cuyas dimen-



siones de partículas sólidas eran pequeñas antes del tratamiento, que estas partículas se han agrandado considerablemente. Esto resulta evidente, por ejemplo, de las mediciones, realizadas sobre los látex, de su densidad óptica, distribución de tamaños de partículas, tensión superficial, o por medidas comparativas de viscosidad con un contenido constante de materia sólida.

La separación de los componentes A y B respecto de la dispersión tratada puede realizarse fácilmente, por ejemplo, por extracción con vapor de agua, por destilación al vacío o por destilación al vacío y con vapor de agua.

Si la separación se efectúa con el auxilio del vapor de agua, la combinación y la relación de componentes A y B o de sus constitutivos se eligen de preferencia de manera que éstos pueden ser fácil y completamente separados como azeótropo por medio del vapor de agua. Así, cuando se aplica benceno como componente A y alcohol de isopropilo como componente B se forma con el vapor de agua un azeótropo que hierve a 66,5°C y cuya composición es: 73,8% en peso de benceno, 18,7% en peso de alcohol de isopropilo y 7,5% en peso de agua.

Al condensarse esta mezcla se forman dos capas: una capa de alto contenido de benceno, consistente en 79% en peso de benceno, 19% en peso de alcohol de isopropilo y 2% en peso de agua, y una capa de alto contenido de agua, cuya composición en peso es: 1% de benceno, 33% de alcohol de isopropilo y 77% de agua. La proporción de fase de alto contenido de benceno es del 92,6% en peso del condensado total.



Así, si después de la separación de fases se devuelve al proceso tan sólo la fase de alto contenido de benceno, es posible recuperar:

$$\frac{0,79 \cdot 92,6}{73,8} \cdot 100 = 99,1\% \text{ del benceno y}$$

$$\frac{0,19 \cdot 92,6}{18,7} \cdot 100 = 94\% \text{ del alcohol de isopropilo.}$$

Si se devuelve la totalidad del condensado es posible recuperar el 100% de ambos componentes, pero esto naturalmente eleva el contenido de agua de los látex.

Si el presente procedimiento se aplica a látex que hayan sido obtenidos por polimerización en emulsión, en presencia de sales amónicas como electrólito, estas sales se descomponen en cuanto los látex entran en contacto con el vapor. A menudo el contacto con el vapor de agua tiene lugar dos veces, la primera de ellas para la retirada o eliminación del monómero. Al producirse esta descomposición las sales amónicas desaparecen bien por completo, como cuando se usa carbonato amónico, o bien dejando detrás tan sólo el ácido del cual se derivan, como es en el caso del sulfato amónico.

Después de separados los componentes A y/o B de las dispersiones tratadas, éstas pueden ser (de nuevo) concentradas si así conviene. La concentración, por ejemplo, puede realizarse por evaporación (por ejemplo, en un evaporador de película) o por centrifugación, siendo fácilmente posible alcanzar así contenidos de materia sólida de más de 55% en peso: por ejemplo, de 60 a 71% en peso.

Los látex así producidos son eminentemente adecuados

283720



dos para preparar espumas consistentes en sustancias orgánicas macromoleculares, en particular cauchos esponjosos o espumas de caucho. Los cauchos esponjosos pueden hacerse a base de látex de caucho expansibles obtenidos conforme a la invención, por ejemplo por el procedimiento de Dunlop que se describe, por ejemplo, en la Memoria de la patente británica 332.525 y en la de la patente U.S. 1.852.447. Las espumas de látex inicialmente formadas entonces, y que están aún sin vulcanizar, tienen una gran estabilidad y una viscosidad lo bastante baja para asegurar un buen llenado de los moldes en los que se vulcanizan. Los cauchos esponjosos terminados tienen una estructura de espuma más homogénea que los cauchos esponjosos usuales, y al ser comprimidos no forman arrugas en su superficie y tienen mayor elasticidad.

Si a los látex se les incorpora una sustancia de carga de refuerzo como el negro de humo, dispersándola en uno o más de los componentes A y B o en sus constitutivos por medio de un emulsivo, pueden obtenerse dispersiones a partir de las cuales se preparan cauchos esponjosos de mejores propiedades mecánicas.

Los métodos hasta ahora usualmente empleados en la industria para fabricar látex de caucho esponjoso son o difíciles y costosos, como en el caso de la aglomeración por congelación, o menos eficaces, largos de realizar (40-60 horas) y mal reproducibles y mal controlables por lo que concierne a la distribución de tamaños de partículas, como sucede en el caso de manufactura directa por polimerización en emulsión aplicando elevadas concentraciones de monómero, procedimiento que se describe, por



ejemplo, en la publicación Rubber World, julio 1955,
475-476.

El presente procedimiento es fácil y rápido, y si
así conviene puede realizarse continuamente, lo mismo si
la meta es manufacturar látex de caucho esponjoso. El
nuevo procedimiento es altamente eficaz, y su distribución
de tamaños de partículas fácil de controlar.

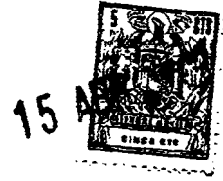
El presente procedimiento puede, por consiguiente,
aplicarse muy bien, además de para fabricar látex de cau-
cho esponjoso, para preparar látex de un contenido de ma-
teria sólida de 40 a 60% en peso para lo cual pueden ser
menores las proporciones de componentes A y B a aplicar.
Estas dispersiones pueden aplicarse en procesos por inmer-
sión, en soportes de caucho para alfombras, en la inmer-
sión de cordones de refuerzo de neumáticos, en la aplica-
ción de recubrimientos de caucho a objetos en general y
en la impregnación de géneros textiles.

La distribución de tamaños de partículas en los
látex obtenidos por el presente procedimiento puede regu-
larse, si así conviene, modificando el pH y/o las cantida-
des de componentes A y B. Esta distribución se mueve den-
tro de amplios límites según que el pH del látex a tratar
sea menor y/o las proporciones de componentes A y B apli-
cadas sean mayores.

Si el látex contiene sulfato amónico como electró-
lito, durante el tratamiento con vapor se forma ácido sul-
fúrico, a consecuencia de lo cual se reduce el pH del lá-
tex.

La distribución de tamaños de partículas depende
asimismo del contenido total de materia sólida y del tama

283726



ño de partículas del látex a tratar.

Una particular ventaja del procedimiento conforme a la invención consiste en que es posible obtener, de modo reproducible, látex mecánicamente muy estables que pueden ser almacenados durante largo tiempo, por ejemplo a 80°C, sin que se coagulen. Asimismo, el nuevo procedimiento permite disponer de una amplia selección de emulsivos, a semejanza, por ejemplo, del método de congelación, que generalmente se limita al empleo del oleato potásico,

10

Ejemplo I

Se preparó un látex de caucho de butadieno-estireno, por copolimerización en emulsión de butadieno con estireno a 5°C con arreglo a la fórmula siguiente, en la cual las cifras significan partes en peso:

15

butadieno	71
estireno	29
terc-dodecilmercaptano	0,055
ácido oleico	4,3
KOH de 50% en peso	1,53
"Tamol N" (sales sódicas condensadas de ácidos alcohilnaftaleno sulfónicos)	0,5
sulfato potásico	0,30
agua	155
FeSO ₄ · 7 H ₂ O	0,0055
sal disódica de ácido etilendiamina tetraacético	0,011
formaldehido sulfoxilato de sodio	0,055
hidroperóxido de para-mentano	0,028

20

25

30

Al cabo de 11 horas, la conversión ascendía a



60,5%, y la reacción se detuvo mediante la adición de 0,15% en peso de dimetil ditiocarbamato de sodio y 0,027% en peso de nitrito sódico (calculados ambos sobre la cantidad total de monómero). El copolímero formado tenía un contenido de estireno de 23,4% en peso y una viscosidad de Mooney de 148. Después de separar de la mezcla de reacción el monómero no convertido, primero dejándolo escapar y luego con el auxilio de vapor de agua, se obtuvo un látex que tenía un contenido de materia sólida de 25,4% en peso, un pH de 9,9 y una tensión superficial, a la temperatura ambiente, de 66 dinas/cm.

Este látex se dividió en seis porciones que fueron luego tratadas por el procedimiento conforme a la invención (experimentos 1 a 6). De algunas partes se redujo primero el pH haciendo pasar CO_2 a través del látex (experimentos 3 a 6). Cada porción de látex fue mezclada en una turbobatidora a la temperatura ambiente, durante 1-2 minutos, con una cantidad dada de una mezcla de 80 partes en volumen de benceno y 20 partes en volumen de alcohol de isopropilo (AIP). El índice χ del benceno en relación con el copolímero es de alrededor de 0,4, la solubilidad de benceno en 100 ml de agua a la temperatura ambiente es de 0,082 g. La solubilidad del alcohol de isopropilo en 100 ml de agua a la temperatura ambiente es infinita.

El benceno y el AIP fueron separados azeotrópicamente de los látex así producidos, por extracción con vapor de agua, siendo la espuma resultante deshecha en un rompedor de espuma, y condensada la mezcla azeotrópica a fin de recuperar el benceno y el AIP. Los látex tratados no contenían coagulado alguno, y fueron a continuación

283726



concentrados en un evaporador de película a 60°C hasta llegar a un contenido de materia sólida de 60-70% en peso. De los látex finales así producidos se determinaron las propiedades siguientes: el pH, la tensión superficial, la viscosidad (medida, si es preciso después de dilución, en látex de un contenido de materia sólida de 60% en peso y a 25°C con el auxilio de un viscosímetro rotatorio del tipo Drage, utilizando un rotor con un diámetro de 24 mm y aplicando una velocidad de rotación de 200 revoluciones por minuto), y la estabilidad mecánica (medida después de diluir a un contenido de materia sólida de 55% en peso, conforme a ASTM n.º. D 1076-59).

Otros detalles particulares, así como los resultados, se reflejan en la tabla I que sigue:

TABLA I

Exp. no.	pH del látex inicial	Relación en volum. mezcla ben ceño: AIF/ látex inicial	Relación en peso (caucho + benceno): (eguet AIF)	Látex final			
				pH	tensión superficial, dinaes/cm	viscosidad, centipoises (con 60% pe so mat. sólida)	estabilidad mecánica, minutos
1	9,9	2	~ aprox. 1,6	10,1	35	320	>30
2	9,9	1,5	~	10,0	48	420	>30
3	8,5	1,9	~	10,1	31	86	>30
4	8,5	1,5	~	9,7	48	402	>30
5	7,6	1,5	~	9,8	34	140	>30
6	7,6	1,7	~	9,8	32	98	>30



283726



De los látex finales obtenidos de los experimentos 3, 5 y 6 se hicieron cauchos esponjosos por el procedimiento de Dunlop descrito en la Memoria de la patente británica 332.525. Para esto se añadió a los látex lo siguiente, en partes en peso calculadas por cada 100 partes en peso de polímero seco:

	azufre	2,5
	dietyl ditiocarbamato de cinc	0,95
	cinc-mercaptobenzotiazol	1
10	antioxidante fenólico	0,5
	Vulcafor EFA (producto de condensación de formaldehído, amoníaco y cloruro de etilo)	0,8
	Tylose C 30 (sodio-carboximetilcelulosa)	0,1

A continuación los látex fueron agitados durante 10 minutos y batidos hasta obtener una espuma de un volumen que era de 7 a 8 veces el volumen original. Hacia el final del batido, se añadió lo siguiente (también en partes en peso):

20	ZnO	5
	Na ₂ SiF ₆	2,4

después de lo cual se pusieron las espumas de látex en unos moldes y se sometieron a gelificación y vulcanización a 100°C con el auxilio de vapor de agua. Los cauchos esponjosos resultantes tenían una excelente estructura de espuma y no presentaban formación alguna de arrugas ("piel de elefante") al ser comprimidos. Algunas de sus demás propiedades se reflejan en la tabla II.

TABLA II

Caucho esponjoso producido con los lé-
tex finales del experimento no. :

	<u>3</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
d = densidad, g/litro.	88	103	93
deformación permanente a 50% compresión y 70°C durante 22 horas, % del espesor primi- tivo	6	7	7
resistencia a la tracción, g/cm ²	624	715	625
alargamiento a la rotura, %	260	260	265
M ₂₅ = módulo a 25% compresión, g/cm ²	33	43,2	33,3
M ₄₀ = módulo a 40% compresión, g/cm ²	45	58,0	45

1
23
1

283726





Ejemplo II

Se repitió varias veces el experimento número 5 del ejemplo I, pero cada vez con la diferencia de que, en la mezcla de 80 partes en volumen de benceno y 20 partes en volumen de alcohol isopropílico, el benceno como componente A fue sustituido por los líquidos orgánicos relacionados en la tabla III. Las propiedades de los látex finales entonces obtenidos se dan en la misma tabla, y fueron determinadas de la misma manera que en los experimentos del ejemplo I.

TABLA III

Exp. no	Componente A	Indice X	Solubilidad en 100 ml de agua, gramos	Relación en peso (caucho + A) : (agua + AIP)	Látex fino			
					pH	tensión superficial, dinas/cm	viscosidad centipoises (con 60% p. mat. sólida)	estabilidad mecánica, minutos:
7	tolueno	~0,4	0,05 (16°C)	~1,3	9,9	34	143	>30
8	xileno	~0,4	insoluble	~1,2	9,9	35	151	>30
9	clorofor _m	~0,35	1,0 (15°C)	~2,1	9,7	32	97	>30
10	CCl ₄	~0,35	0,08 (20°C)	~2,2	9,9	34	148	>30
11	ciclohexano	~0,5	insoluble	~1,2	9,9	39	160	>30





Ejemplo III

Se tomaron 100 ml de un látex de caucho de estireno-butadieno, preparado como se indica en el ejemplo I y cuyo contenido de materia sólida era de 20% en peso, de un pH de 9 y 65 dinas/cm de tensión superficial, y se mezclaron con 0,2% en peso (calculado a base de materia seca), de Moviol N 50-88 (poli(acetato de vinilo) saponificado hasta 88% en peso) en solución de alrededor de 3% en peso en agua. El látex fue tratado a continuación como se indica en el ejemplo I con 100 ml de una mezcla consistente en 80 partes en volumen de benceno y 20 partes en volumen de alcohol de isopropilo, siendo luego estos componentes separados por arrastre con vapor de agua. Para el tratamiento con la mezcla de benceno/alcohol isopropílico, la relación en peso de (caucho + benceno) : (agua + AIP) era de aproximadamente 0,9. Después de concentrado a continuación el látex a un contenido de materia sólida de 58% en peso por evaporación de película, se vio que el látex final tenía una tensión superficial de 42 dinas/cm y una viscosidad (con 58% en peso de materia sólida) de 500 centipoises.

Ejemplo IV

Se tomaron 100 ml de un látex de caucho de estireno-butadieno preparado como se indica en el ejemplo I y cuyo contenido de materia sólida era de 25,5% en peso, cuyo pH había sido reducido a 8,5 con CO₂ y cuya tensión superficial era de 66 dinas/cm, y se trataron en un turbomezclador con 190 ml de una mezcla consistente en 80 partes en volumen de benceno y 20 partes en volumen de alco-

283726



5 hol isopropílico (AIP), mezcla en la cual se disolvieron 3,8 g de polistireno y 0,29 g de oleato potásico. La relación en peso de (caucho + polistireno + benceno) : (agua + AIP) era de aproximadamente 1,55. Después de separar el benceno y el AIP por arrastre con vapor de agua, el látex se concentró en un evaporador de película a un contenido de materia sólida de 65% en peso, quedando el látex de una consistencia líquida diluida. Las partículas sólidas macromoleculares de este látex, según se vio, consistían en una íntima mezcla de partículas de polistireno y caucho, que no pudieron separarse entre sí por centrifugación del látex. El látex final tenía un pH de 10,2, una tensión superficial de 32 dinas/cm, una estabilidad mecánica de más de 30 minutos y una viscosidad de 420 centipoises, medida en un viscosímetro Brookfield LVF con eje 3 a la velocidad de 30 rpm.

Ejemplo V

20 Se repitió el experimento descrito en el ejemplo IV, pero con la diferencia de que el polistireno fue sustituido por 11,4 g de negro de humo (hollín, HAF) y de que no se añadió oleato potásico a la mezcla de benceno/AIP. La relación en peso de (caucho + benceno) : (agua + AIP) era de alrededor de 1,5. Después de haber mezclado el látex de caucho de estireno-butadieno con la mezcla de benceno/AIP/hollín, se vio que la totalidad del caucho y del negro de humo se había coagulado en forma de íntima mezcla.

Ejemplo VI

30 Se tomaron 100 ml del látex inicial mencionado en



el ejemplo IV y se mezclaron con una dispersión consistente en 25 g de agua, 2,5 g de negro de humo (hollín HAF) y 2,5 g de oleato potásico. A continuación, se añadieron 200 ml de una mezcla de 80 partes en volumen de benceno y 20 partes en volumen de AIP. La relación en peso de (caucho + benceno) : (agua + AIP) era de aproximadamente 1,3. Al cabo de algunos minutos de tratamiento en un turbomezclador, durante el cual se produjo una coagulación parcial, el benceno y el AIP se separaron de la mezcla por arrastre con vapor de agua. Después de retirar el coágulo formado se obtuvo un látex estable que contenía, calculado respecto al caucho, 10% en peso de negro de humo incorporado a las partículas de caucho. Este látex fue a continuación concentrado a un 45% en peso de materia sólida, obteniéndose una dispersión adecuada para procesos de inmersión, y que seguía siendo estable.

Ejemplo VII

Se tomaron 80 g de un látex de caucho de estireno-butadieno de 25% en peso, preparado como se indica en el ejemplo I, y se mezclaron con 20 g de un látex de 25% en peso de "resina de alto contenido de estireno" preparado con arreglo a la misma fórmula, pero con 20 partes en peso de butadieno y 80 partes en peso de estireno, en lugar de las 71 partes en peso de butadieno y 29 partes en peso de estireno. Esta mezcla de látex, cuyo pH se ajustó a 8,5 y cuya tensión superficial era de 65 dinas/cm, fue tratada durante algunos minutos en un turbomezclador con 190 ml de una mezcla consistente en 80 partes en volumen de benceno y 20 partes en volumen de alcohol isopropílico



(AIP). La relación en peso de (caucho + resina de alto contenido de estireno + benceno) : (agua + AIP) era de alrededor de 1,5. Después de separar los líquidos orgánicos de tratamiento en una extracción con vapor de agua, el látex resultante fue concentrado en un evaporador de película, a un contenido de materia sólida de 64% en peso. Medido con arreglo a la especificación ASTM no. D 1076-59, este látex tenía todavía una estabilidad mecánica de 33 dinas/cm. El látex final consistía en una dispersión estable de aglomeraciones compuestas de partículas de los dos copolímeros, estireno y butadieno. Del látex final concentrado se pudo hacer un buen caucho esponjoso reforzado con resina de alto contenido de estireno, siguiendo la fórmula descrita en el ejemplo I.

Ejemplo VIII

Se tomaron 100 partes en volumen de un látex de 25% en peso de copolímero de butadieno-acrilonitrilo, preparado por polimerización en emulsión con ayuda de oleato potásico como emulsivo, y del cual el copolímero estaba constituido por 68% en peso de butadieno y 32% en peso de acrilonitrilo, con una viscosidad de Mooney de 50, y se mezclaron con 50 partes en volumen de un látex de 25% en peso de poli(cloruro de vinilo) (PCV) obtenido por polimerización en emulsión con ayuda de laurato potásico como emulsivo, siendo de 0,9 la viscosidad intrínseca del PCV. El pH de la mezcla de látex se ajustó a 9,0. A continuación la mezcla fue tratada en un turbomezclador durante 2 minutos con una mezcla de 90 partes en volumen de cloroformo y 10 partes en volumen de alcohol isopropílico (AIP).



15.

La relación en volumen de (caucho de nitrilo + PCV + cloroformo) : (agua + AIP) era de alrededor de 2,3. El índice χ del cloroformo respecto al copolímero de butadieno-acrilonitrilo es de aproximadamente 0,2. La solubilidad del cloroformo en 100 ml de agua es de alrededor de 1 g.

Después de separar el cloroformo y el AIP se obtuvo un látex cuya fase sólida consistía en partículas aglomeradas compuestas de una mezcla de copolímero de butadieno-acrilonitrilo y poli(cloruro de vinilo). La coagulación de este látex dio una excelente "polimezcla" o mezcla de polímeros que, después de la vulcanización, resultó resistente al envejecimiento, así como al ozono y al aceite.

Ejemplo IX

Se preparó por polimerización en emulsión a 50°C un látex de caucho de estireno-butadieno con arreglo a la fórmula siguiente, donde las cifras significan partes en peso:

20	butadieno	71
	estireno	29
	terc-dodecilmcaptano	0,05
	"Dresinate 515" (jabón potásico resínico)	2,11
	estearato sódico	2,07
25	"Tamol N" (sales sódicas condensadas de ácidos de alcoholnaftaleno sulfónicos)	0,02
	terc-fosfato potásico	0,40
	agua	200
30	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	0,012

283726



sal disódica de ácido etilendiamina tetraacético	0,015
sulfoxilato de sodio-formaldehído	0,03
hidroperóxido de para-mentano	0,072

5 La polimerización fue interrumpida a una conversión de 54%, de la manera descrita en el ejemplo I. El contenido de estireno del copolímero formado era de 22,5% en peso. Después de haber separado de la mezcla de reacción el monómero no convertido, primero dejándolo escapar y luego por medio de vapor de agua, se obtuvo un látex de un contenido de materia sólida de 18% en peso (látex I). Parte de este látex fue concentrado por evaporación pelicular a un contenido de materia sólida de 35% en peso (látex II). Ambos látex I y II se dividieron en varias porciones, cada una de las cuales fue tratada con una mezcla de benceno y alcohol de isopropilo (AIP), haciéndose variar la relación en volumen de mezcla de benceno y AIP respecto al látex y/o la relación en volumen de benceno respecto al AIP. Después de la puesta en contacto con los líquidos orgánicos, que tuvo lugar también a la temperatura ambiente en un turbomezclador durante 1-2 minutos, el benceno y el AIP fueron separados en un extractor con vapor de agua, siendo el tiempo de residencia en este extractor o "separador" de 20 minutos. Algunos de los látex así producidos se concentraron aún más en un evaporador de película, hasta llegar a un contenido de materia sólida de 60% en peso. Antes y después de estos tratamientos, se determinó cierto número de propiedades de los látex. Los resultados de estas determinaciones y otros detalles concernientes a los tratamientos se reflejan en las tablas IV, V y VI que siguen.

283726

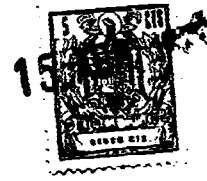
TABLA IV

Propiedades antes del tratamiento con benceno/AIP	Látex I	Látex II
contenido de materia sólida, % en peso	18	36
concentración de polímeros, % en peso	16,6	33,2
concentración de jabones, % en peso	1,4	2,8
tensión superficial, dinas/cm	60	60
pH	7,4	7,4



TABLA V

Exp. na	Lá t e x I					Después de concentrar a 60% e.p. cont. sólidos	
	Relación en volumen mezcla beneno/AIP (80:20): Latex	Relación en peso (caucho + benceno): (agua + AIP)	Tensión superficial después del tratamiento de benceno/AIP, dinas/cm	pH después del tratamiento de benceno/AIP	Tensión superficial dinas/cm	Concentración del jabón % en peso	
1	1:2	~0,6	52	-	-	-	
2	1:1	~0,9	41	-	-	-	
3	2:1	~1,4	33	9,8	34	4,66	
4	4:1	~2,1	coagulación parcial	-	-	-	
	Lá t e x II						
5	1:2	1	46	-	-	-	
6	1:1	1,3	35	9,4	36	4,66	



283726



TABLA VI

Exp. nº	Relación en volumen de benceno:AIP	Relación en volumen de mezcla benceno/AIP : látex	Relación en volumen de caucho + benceno agua + AIP	Tensión superficial después de tratar con benceno/AIP
1	80:20	1:2	~ 0,6	52
2	80:20	1:1	~ 0,9	41
7	70:30	1:2	~ 0,5	coagulación parcial
8	70:30	1:1	~ 0,8	36
9	50:50	1:1	~ 0,5	coagulación completa
10	100: 0	1:1	~ 1,3	59



Ejemplo X

Se preparó un látex de caucho de butadieno-estireno por polimerización en emulsión a 52°C con arreglo a la fórmula siguiente (en partes en peso):

5	butadieno	70
	estireno	30
	terc-dodecilmercaptano	0,08
	oleato potásico	2,52
	"Tanol N"	0,02
10	terc-fosfato sódico	0,70
	agua	200
	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	0,02
	sal disódica de ácido etilendiamina tetraacético	0,025
	sulfoxilato de sodio-formaldehído	0,05
15	hidroperóxido de para-mentano	0,06

La polimerización se interrumpió a una conversión de 60%, y el monómero fue separado del látex como se indica en el ejemplo I. El látex resultante, cuyo pH era de 10,4, y que tenía un contenido de materia sólida de 20% en peso y una tensión superficial de 69 dinas/cm, se dividió en dos porciones A y B. De una de las porciones (B) se redujo el pH a 7,5 haciendo pasar CO₂. Ambas porciones de látex fueron luego tratadas con dos veces su volumen de una mezcla consistente en 80 partes en volumen de benceno y 20 partes en volumen de alcohol isopropílico (AIP). La relación en peso de (caucho + benceno) : (agua + AIP) era de alrededor de 1,4. Después de separar los líquidos orgánicos por arrastre con vapor de agua, y de concentrar las dos dispersiones a 60% en peso, se determinaron la



tensión superficial y la viscosidad de los látex resultantes. La viscosidad fue medida en el viscosímetro de Brookfield LVP, aplicando el eje 3 a 30 rpm. Los resultados se reflejan en la tabla VII.

TABLA VII

Látex	pH antes del tratamiento	Después de tratar con benceno/AIP, extraer con vapor de agua, y concentrar:		
		pH	tensión superficial dinas/cm	viscosidad (viscosímetro de Brookfield)
A	10,4	10,5	46	2400
B	7,5	10,0	34	280

Ejemplo XI

Se preparó un látex de caucho de butadieno-estireno por copolimerización en emulsión de butadieno con estireno a 58C, con arreglo a la fórmula siguiente, en la cual las cifras son partes en peso:

20	butadieno	70
	estireno	30
	terc-dodecilmercaptano	0,08
	estearato potásico	4,5
	"Tamol N"	0,02
25	terc-fosfato sódico	0,70
	agua	200
	FeSO ₄ . 7 H ₂ O	0,02
	sal disódica de ácido etilendiamina tetraacético	0,025
	sulfoxilato de sodio-formaldehído	0,05
30	hidroperóxido de para-mentano	0,06

15. AB



La polimerización se interrumpió a una conversión de 60%, como se indica en el ejemplo I. El monómero sin convertir se retiró de la mezcla de reacción, primero dejándolo escapar y luego por medio de vapor de agua. El látex resultante contenía 20% en peso de materia sólida. El pH del látex era de 9,5, y la tensión superficial de 69 dinas/cm. El copolímero tenía un contenido de estireno de 23,5% en peso y una viscosidad de Mooney de 150.

Este látex fue dividido en varias porciones, que se trataron luego con las mezclas relacionadas en la tabla VIII, aplicando una relación en volumen de mezcla de líquidos orgánicos a látex de 1:1, después de lo cual los líquidos orgánicos fueron extraídos por medio de vapor de agua. De los látex resultantes se determinó el contenido de coagulado y la tensión superficial. Los resultados de estos experimentos se reflejan también en la tabla VIII.

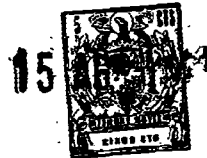
15 AB



TABLA VIII

Exp. nº	Composición de la mezcla de tratamiento			Relación en peso cauchota A + B	Cantidad de cogulado en látex final, % en peso s/ polímero	Tensión superficial del látex final dinas/cm:
	componente A	componente B	relación A:B (vol.)			
1	benceno	etanol	95:5	~1,2	0	47
2	"	"	90:10	~1,1	0	52
3	"	"	80:20	~0,9	0	57
4	"	sec-butanol	95:5	~1,2	0	55
5	"	"	90:10	~1,1	0	47
6	"	"	80:20	~0,9	0	45
7	"	isopropanol	95:5	~1,2	0	45
8	"	"	80:20	~0,9	0	45
9	----	acetona	0:100	~0,1	100	---
10	benceno	"	97,5:2,5	~1,3	0	57
11	"	"	95:5	~1,2	0	40
12	"	"	90:10	~1,1	0	45
13	"	"	80:20	~0,9	0	51
14	"	"	70:30	~0,85	0	58
15	"	metil etil cetona	95:5	~1,2	~5	60
16	"	"	90:10	~1,1	~2	55
17	"	"	80:20	~0,9	0	52
18	"	alcohol de diacetona	95:5	~1,2	0	40
19	"	"	90:10	~1,1	0	48
20	"	"	80:20	~0,9	0	52
21	"	metil cellosol ve	95:5	~1,2	0	42
22	"	"	90:10	~1,1	0	40
23	"	"	80:20	~0,9	0	45
24	"	----	100:0	~1,35	~40	60

283726



Ejemplo XII

Se preparó un látex de caucho de butadieno-estireno a 5°C con arreglo a la fórmula siguiente, en la cual las cifras significan partes en peso:

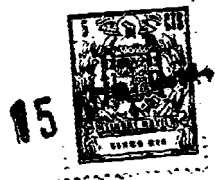
5	butadieno	71
	estireno	29
	terc-dodecilmercaptano	0,055
	oleato potásico	4,0
	"Tamol N"	0,5
10	$(\text{NH}_2)_2\text{SO}_4$	0,3
	agua	150
	$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	0,016
	sal disódica de ácido etilendiamina tetraacético	0,020
15	sulfoxilato de sodio-formaldehído	0,04
	hidroperóxido de para-mentano	0,048

La polimerización se interrumpió como en el ejemplo I, a una conversión de 60%. El copolímero formado tenía un contenido de estireno de 23,4% en peso. Después de haber retirado de la mezcla de reacción el monómero sin convertir, primero dejándolo escapar y luego por extracción con vapor de agua, se obtuvo un látex que tenía un contenido de materia sólida de 25% en peso, una tensión superficial de 69 dinas/cm y un pH de 7,5. Este látex se dividió en tres porciones, de las cuales una se diluyó a un contenido de materia sólida de 20% en peso, otra se dejó a la misma concentración, y la tercera se concentró a un contenido de materia sólida de 28% en peso. Cada uno de los tres látex fue dividido en varias porciones más pequeñas, cada una de las cuales fue tratada con una mez-

TABLA IX

Exp. No	Contenido materia sólida en látex inicial, % en peso	Componente B	Relación volumen A : B	Relación volumen A + B / látex	Relación en peso cauchos A agua + B	Látex final	
						cantidad de coagulado, calculada % polímero	tensión superficial, dinas/cm
1	20	acetona	80:20	1	0,9	~1	64
2	25	"	70:30	1	0,8	~1	66
3	28	"	60:40	1	0,65	~3	63
4		"	80:20	1	1,0	~4	54
5		"	90:10	1	1,3	~1	57
6		"	80:20	1	1,1	~1	56
7		"	70:30	1	0,9	~1	57
8		"	60:40	1	0,7	>20	---
9	20	AIP	95:5	1	1,2	~14	54
10		"	90:10	1	1,1	~2	60
11		"	80:20	1	1,1	~5	54
12		"	70:30	1	0,8	~14	51
13		"	60:40	1	0,65	>20	---
14	25	"	80:20	1	1,0	~1	45
15	28	"	80:20	2	1,6	~2	28
16		"	95:5	1	1,5	~1	54
17		"	90:10	1	1,3	~1	53
18		"	80:20	1	1,1	~1	53
19		"	70:30	1	0,9	>20	---
20		"	60:40	1	0,8	>20	---





Ejemplo XIII

Se preparó un número de látex de caucho de butadieno-estireno a 50C con arreglo a la fórmula mencionada en el ejemplo XII, con la diferencia de que variaban la naturaleza y cantidad de electrólito, y de que en algunos de los experimentos se utilizó también una cantidad distinta de agua. Los látex que contenían como electrólito $(NH_4)_2SO_4$ dieron un pH de 7,5 después de extraído el monómero mediante tratamiento con vapor de agua. El pH de los demás látex era de 10. Haciendo pasar CO_2 , se redujo el pH de estos látex a 7,5 también. Todos los látex tratados con una mezcla de benceno y alcohol isopropílico (A + B) en la relación, en volumen, de A:B = 80:20, haciéndose la relación en volumen de las mezclas de benceno/AIP respecto al látex. Después de este tratamiento se separaron el benceno y el AIP también por extracción al vapor de agua. Otros datos sobre estos experimentos se dan en la tabla X, donde también se reflejan los resultados concernientes a la composición del coagulado y a la tensión superficial.

283726



05

T A B L A X

Experimento número	1	2a	2b	3a	3b	4a	4b	5	6a	6b	7a	7b	8a	8b
Aguá en fórmula de polimerización, p.e.p. *	150	150	150	150	150	150	150	200	200	200	200	200	200	200
Naturaleza y cantidad de electrolito en fórmula polimerización, p.e.p. *	-	K ₂ SO ₄ 0,1	K ₂ SO ₄ 0,1	K ₂ SO ₄ 0,3	K ₂ SO ₄ 0,3	(NH ₄) ₂ SO ₄ 0,3	poco viscoso	0	K ₂ SO ₄ 0,1	K ₂ SO ₄ 0,3	K ₂ SO ₄ 0,3	poco viscoso	(NH ₄) ₂ SO ₄ 0,3	0,3
Viscosidad a la vista, después de interrumpir la polimerización.	gelatinoso	muy viscoso	muy viscoso	poco viscoso	poco viscoso	poco viscoso	poco viscoso	muy viscoso	viscoso	viscoso	poco viscoso	poco viscoso	poco viscoso	poco viscoso
Velocidad media de polimerización a la que se llega a 50% conversión, % conversión por hora	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
Contenido materia sólida del látex antes del tratamiento con A+B	-	28	28	28	28	28	28	20	20	20	20	20	20	20
Cantidad de coagulado en látex, % en peso a polimerización	-	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	-	~3	-	<1	-	0	-	-	~3	-	~1	-	0	-
Cantidad de coagulado en látex, % en peso a polimerización	-	-	1,7	-	1,7	-	0	-	-	1,7	-	3	-	0
	-	69	69	68	68	69	69	-	68	68	67	69	69	69
Tensión superficial, dinas/cm	-	50	-	52	-	44	-	-	54	-	52	-	45	-
	-	-	34	-	32	-	29	-	-	31	-	32	-	28
relación en peso de (caucho + A) : (agua + B)	-	~1,1	~1,6	~1,1	~1,6	~1,1	~1,6	-	~0,9	~1,4	~0,9	~1,4	~0,9	~1,4

* p.e.p. = partes en peso. = aproximadamente



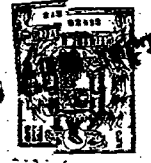
15

Ejemplo XIV

Se preparó un látex acuoso de poliisopreno que consistía predominantemente en la configuración cis-1,4, emulsionando una solución al 10% en peso del poliisopreno en isopentano con el auxilio de oleato potásico como emulsi-
5 sivo, y a continuación extrayendo el disolvente con vapor de agua y concentrando a 25% en peso de materia sólida. Este látex tenía una tensión superficial de 30 dinas/cm. De este látex se tomaron 80 g y se mezclaron con 20 g de
10 un látex de 25% en peso de "resina de alto contenido de estireno", de una tensión superficial de 65 dinas/cm y que había sido preparado por polimerización en emulsión de 20 partes en peso de butadieno y 80 partes en peso de estireno, por el método descrito en el ejemplo VII. Esta
15 mezcla de látex, cuyo pH fue ajustado a 8,5, se puso en tratamiento durante algunos minutos en un turbomezclador con 150 ml de una mezcla consistente en 80 partes en volu-
men de benceno y 20 partes en volumen de alcohol isopropí-
lico (AIP). La relación en peso de poliisopreno + "resina
20 de alto contenido de estireno" + benceno, con respecto a agua + AIP era de alrededor de 1,4. Después de separar los líquidos orgánicos de tratamiento mediante extrac-
ción con vapor de agua, el látex resultante fue concentra-
do en un evaporador de película hasta tener un contenido
25 de materia sólida de 64% en peso. La estabilidad de este látex (medida con arreglo a la especificación ASTM n.º
D 1076-59) era superior a 30 minutos, y la tensión super-
ficial de 33 dinas/cm. El látex final dio una tensión su-
perficial de 30 dinas/cm y consistía en una dispersión es-
table de aglomerados compuestos de partículas de poliiso-

30

283777



5
10
15
preno y partículas de resina de alto contenido de estireno. A base del látex concentrado final se pudo hacer un buen caucho esponjoso de poliisopreno reforzado con "resina de alto contenido de estireno", aplicando la fórmula indicada en el ejemplo I.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 28 de Diciembre de 1961, bajo el número 272.986, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

N O T A

15
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:

20
25
30
I.- Un procedimiento para tratar dispersiones acuosas de una o más sustancias orgánicas macromoleculares, poniendo en contacto estas dispersiones con un componente A consistente en uno o más compuestos orgánicos que: a) no dan reacción ácida en la fase acuosa; b) tienen un punto de ebullición comprendido entre -50°C y $+200^{\circ}\text{C}$; c) a la temperatura y presión a las cuales se efectúa el tratamiento, tienen una solubilidad que no excede de 10 gramos en 100 ml de agua; y d) se eligen de modo que, respecto a la sustancia macromolecular o en relación con al menos una de las sustancias macromoleculares, el valor del parámetro χ de interacción de Flory-Huggins del compuesto orgánico, o el índice χ medio volumétrico de los com-



puestos orgánicos colectivamente considerados es menor de 0,6, y, después de haber puesto en contacto estos ingredientes, separando de las dispersiones el componente A; procedimiento caracterizado por el hecho de que: a) las dispersiones, en presencia del componente A, se ponen también en contacto con un componente B consistente en uno o más compuestos orgánicos que no dan reacción ácida hacia la fase acuosa, contiene más de un átomo de carbono en la molécula y tienen un punto de ebullición comprendido entre -50°C y $+195^{\circ}\text{C}$, y cuya solubilidad a la temperatura y presión aplicadas en el tratamiento es mayor de 10 g en 100 ml de agua; b) en este tratamiento, la relación o cociente de pesos de la sustancia o las sustancias macromoleculares más el componente A respecto a la suma del agua más el componente B vale a lo sumo 5; y c) al final del tratamiento, el componente B se retira o extrae también de las dispersiones.

2.- Un procedimiento conforme a la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en el tratamiento, la relación en peso entre la suma de la sustancia o las sustancias macromoleculares más el componente A y la suma del agua más el componente B está comprendida entre 0,5 y 3.

3.- Un procedimiento conforme a la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que el componente B es mezclado con la dispersión simultáneamente con el componente A, o después de éste.

4.- Un procedimiento conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que las dispersiones a tratar han sido obtenidas por



95

polimerización en emulsión, y de que el componente A se añade a las dispersiones después de concluida la polimerización.

5.- Un procedimiento conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el componente A contiene un componente A' consistente en uno o más compuestos orgánicos, teniendo este componente A' un índice χ , o un índice χ medio volumétrico de al menos 0,6, y de que el componente A' es añadido por separado.

6.- Un procedimiento conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que las dispersiones de las sustancias sólidas macromoleculares se mezclan, además de con los componentes A y B, con una solución de una sustancia orgánica macromolecular en un disolvente orgánico de reacción no ácida para con la fase acuosa.

7.- Un procedimiento conforme a la reivindicación 6, caracterizado por el hecho de que la solución de la sustancia macromolecular es una solución en el componente A, en el componente B, en una mezcla de estos componentes, o en el componente A'.

8.- Un procedimiento conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que las dispersiones de las sustancias sólidas macromoleculares, se mezclan, además de con los componentes A y B, con una o más cargas como, por ejemplo, negro de humo, y de que las cargas se añaden como dispersiones en el componente A, en el componente B, en una mezcla de estos componentes o en el componente A'.

283726



9.- Un procedimiento conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la relación en volumen de componente A a componente B está comprendida entre 10:90 y 99:1.

10.- Un procedimiento conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que, en relación con al menos una de las sustancias macromoleculares, el valor del parámetro χ de interacción del componente A, o el índice χ medio volumétrico de los constitutivos que colectivamente forman el componente A es menor de 0,5.

11.- Un procedimiento conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el componente B es un alcohol alifático saturado monovalente que tiene de 2 a 4 átomos de carbono en la molécula.

12.- Un procedimiento conforme a la reivindicación 11, caracterizado por el hecho de que el componente B es alcohol isopropílico.

13.- Un procedimiento conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el componente A es benceno, o un benceno que contiene como sustitutivos uno o más grupos de alcoholilo, y de que las dispersiones a tratar contienen copolímeros de estireno-butadieno.

14.- Un procedimiento conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por el hecho de que el componente B es acetona y el componente A es benceno, o un benceno que contiene como sustitutivos uno o más grupos de alcoholilo, y de que las dispersiones a tra



tar contienen copolímeros de estireno-butadieno.

5
15
16.- Un procedimiento conforme a cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado por el hecho de que la relación en volumen de componente A a componente B está comprendida entre 70:30 y 95:5.

16.- Un procedimiento conforme a la reivindicación 14, caracterizado por el hecho de que la relación en volumen de componente A a componente B está comprendida entre 70:30 y 98:2.

10
15
17.- Un procedimiento conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que las dispersiones a tratar son látex acuosos, obtenidos por polimerización en emulsión en presencia de una o más sales amónicas como electrólitos, y habiendo estado en contacto con vapor de agua después de la polimerización.

20
18.- Un procedimiento conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que las dispersiones tratadas son concentradas después de haber separado el componente A y/o el B.

25
19. Un procedimiento conforme a la reivindicación 18, caracterizado por el hecho de que las dispersiones tratadas son concentradas hasta alcanzar un contenido de materia sólida mayor de 55% en peso. **283726**

20
25
20.- Un procedimiento para fabricar artículos, caracterizado porque se hace uso de una dispersión obtenidas por un procedimiento como el reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 19 o de espuma obtenida a partir de dicha dispersión.

30
21.- Un procedimiento para tratar dispersiones



acuosas de una o más sustancias orgánicas macromoleculares.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid,

16 ABR. 1963

Alfonso de Eizaburg
Por Darse

283726