



PATENTE DE INVENCION

406881

Int. Cl.: C.08.F

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN LATEX POLIMERICO, PARTICULARMENTE ELASTOMERICO"

Solicitante: SNAM PROGETTI S.p.A.,
entidad italiana, establecida en
MILAN (Italia), Corso Venezia, 16.

Prioridad: Solicitud de Patente N° 28709 A/71,
depositada en Italia en
16 de Septiembre de 1971

406881



La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un látex polimérico, particularmente elastomérico, partiendo de poliisopreno con elevado contenido de cis -1,4-.

5 Es sabido que el caucho natural se extrae de los árboles Hevea Brasiliensis en forma de látex, es decir una emulsión tal como "aceite" en agua, la cual es luego coagulada por varios métodos con el fin de obtener un elastómero sólido.

10 El látex natural como tal, convenientemente concentrado en cuanto a su contenido en sólidos y estabilizado, puede emplearse ampliamente, por ejemplo para impregnar tejidos, para la fabricación de artículos técnicos por inmersión, o en la obtención de productos esponjosos
15 (caucho esponjoso).

En el mercado pueden también adquirirse látices de base elastomérica sintética que permiten fabricar productos de propiedades similares a las obtenidas del látex natural. Tales látices sintéticos suelen obtenerse generalmente por dos procedimientos principales:
20

a) el monómero, insoluble en agua, se dispersa en la misma mediante agentes surfactantes y se polimeriza empleando iniciadores apropiados de la polimerización. El monómero residual se extrae por
25 evaporación o destilación.

b) el monómero se polimeriza en disolventes hidrocarburos. La solución hidrocarbúrica de polímero se

406881



dispersa en agua mediante agentes surfactantes.
Luego se extrae el disolvente hidrocarburo por eva-
poración o destilación. El polímero queda disperso
en la fase acuosa;

5 El procedimiento (a) suele preferirse cuando los ini-
ciadores de la polimerización no son descompuestos por
el agua (por ejemplo cuando se utilizan iniciadores radi-
cales para facilitar la polimerización), mientras que el pro-
cedimiento (b) suele preferirse cuando los iniciadores
10 o catalizadores de la polimerización son destruidos por
el agua (por ejemplo catalizadores catiónicos, aniónicos,
o aniónicos coordinados).

Los látices tradicionales constituidos por caucho
sintético (SBR, etc.), aunque presenten algunas propieda-
15 des superiores a las del caucho natural, así como un cos-
te inferior, no confieren a los artículos obtenidos con
los mismos las excelentes propiedades de:

- I) resistencia a la rotura;
 - II) reducida deformación residual;
 - 20 III) alto rebote;
 - IV) flexibilidad a baja temperatura, etc.,
- que caracterizan al látex de caucho natural.

Por otra parte, el látex de caucho natural presenta
los inconvenientes de naturaleza técnica y económica que
25 se pueden resumir de la siguiente manera:

406881



mencionados.

El procedimiento según la presente invención permite la obtención de este resultado.

Los principales puntos son:

- 5 a) utilizar un polímero preparado con empleo de un sistema catalítico que permita la obtención de un polímero con elevado contenido cis y exento de gel (calculado de acuerdo con los métodos indicados en los informes del 4º I.S.R. Symposium, página 84),
- 10 es decir un polímero constituido por macromoléculas esencialmente lineales, que no contienen ramificaciones largas (por ejemplo > 100 átomos de carbono). En caso necesario puede producirse gel por los métodos de entrecruzamiento bien conocidos por
- 15 los entendidos en la materia. El hecho de que el polímero esté libre de ramificaciones, tal como se ha indicado arriba, permite la obtención de artículos fabricados mucho más blandos que los conocidos, sin detrimento alguno de las características
- 20 mecánicas;
- b) utilizar un sistema de lavado de acuerdo con el cual la solución del polímero es tratado con agua que permite reducir las sales de metales de transición (ventaja con respecto a la resistencia al envejecimiento de los artículos fabricados) y reducir
- 25 la cantidad de jabón necesaria para obtener una buena emulsión (ventaja con respecto a la estabilidad

406881



mecánica del látex y a las propiedades físico-químicas del artículo fabricado);

c) utilizar un proceso de reciclado del látex que permita fijar la gama de tamaños de las partículas

5 (flexibilidad de las características del producto).

Para la obtención del látex según la presente invención se parte de un poliisopreno sintetizado mediante un sistema catalítico basado en derivados de hidruro de aluminio y sales de titanio, de acuerdo con el objeto de la
10 Patente italiana N° 778.352 de la misma entidad solicitante.

De acuerdo con esta Patente, la polimerización del poliisopreno se efectúa en una solución de hidrocarburos alifáticos con empleo de un sistema catalítico que comprende un compuesto de metal de transición y un compuesto polimérico de aluminio de naturaleza poliimínica que contiene unidades repetidas de fórmula - $\left[\begin{array}{c} \text{Al} - \text{N} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{R} \end{array} \right]$ - en la que R es un radical alquilo, arilo, o cicloalquilo, siendo el número de estas unidades igual o inferior a 50. La proporción entre los átomos gramo de aluminio y los átomos gramo de metal de transición varía entre 1,1 y 2; el metal de transición pertenece a un grupo seleccionado de entre el 4º al 8º grupo del sistema periódico. El compuesto de metal de transición, que constituye el sistema catalítico juntamente con el polímero imínico de aluminio,
20 puede seleccionarse de entre tetracloruro, tetrabromuro o tetrayoduro de titanio, tricloruro de vanadio, tetraclo-

406881



ruro de circonio, cloruro de cobalto, acetyl acetinado de cobalto, cloruro de manganeso, cloruro de níquel y similares.

5 Con el fin de obtener polímeros de isopreno de estructura cis 1,4 y de alto peso molecular, la reacción se lleva a cabo en un disolvente constituido por un hidrocarburo alifático seleccionado, por ejemplo, de entre n-hexano; n-heptano, n-octano y similares.

10 El empleo de dichos disolventes alifáticos permite la obtención de polímeros de alta viscosidad intrínseca, que varía de 5 a 8, y que corresponde a un peso molecular, de 1.500.000.

15 La preparación de la emulsión según la presente invención consiste en mezclar una solución hidrocarbúrica de poliisopreno con elevado contenido cis 1,4, obtenida tal como se ha descrito más arriba, con agua y un agente emulsionante en un aparato apropiado, en el que los ingredientes son sometidos a un elevado grado de efecto de cizalla.

20 El disolvente hidrocarbúrico empleado no influye en el procedimiento arriba mencionado, aunque se utilicen preferentemente hidrocarburos alifáticos, debido a su empleo en el proceso de polimerización y a su bajo punto de ebullición, en comparación con el punto de ebullición, por ejemplo, de disolventes aromáticos o cicloalifáticos. Esta
25 última característica es muy importante, ya que la transformación de la emulsión en látex se efectúa mediante una

406881



eliminación del disolvente hidrocarbúrico por evaporación o destilación. De modo particularmente preferente se utilizan los hidrocarburos alifáticos con 3 a 8 átomos de carbono y seleccionados de entre los ya empleados en la
5 reacción de polimerización; también pueden utilizarse mezclas de los disolventes mencionados.

Los agentes emulsionantes empleados en el procedimiento según la presente invención pueden seleccionarse de entre los jabones potásicos y sódicos de ácidos grasos,
10 por ejemplo oleatos potásicos y sódicos, y/o los jabones de ácidos de colofonia, por ejemplo sal potásica de ácido de colofonia.

Es evidente, que resulta ventajoso utilizar estos agentes emulsionantes en una cantidad tan baja como el sistema pueda permitir, hasta un 0,1 % en peso de jabón con
15 respecto al peso del elastómero.

Sin embargo, puede emplearse cualquier cantidad en exceso de la cantidad requerida para producir la emulsión, por ejemplo hasta un 8 % en peso de jabón. Con los jabones
20 arriba mencionados, que son los utilizados preferentemente, la cantidad utilizada suele ser preferentemente de 0,1 a 8 % en peso con respecto al peso del elastómero.

La otra clase de agentes emulsionantes apropiados son los agentes superficiactivos, tanto iónicos como no-
25 iónicos.

El jabón utilizado para formar la emulsión puede añadirse a la fase acuosa o, alternativamente, puede formarse

406881



in situ añadiendo el ácido formador del jabón a la solución del elastómero y el hidróxido del metal alcalino a la fase acuosa. La reacción del hidróxido del metal alcalino con el ácido formador del jabón tiene lugar durante
5 la formación de la emulsión.

La cantidad de jabón en la fase acuosa puede variar ligeramente en dependencia de la elección del jabón. El posible exceso de agente emulsionante puede ser reciclado.

10 El esquema fundamental del procedimiento para la obtención de látex de poliisopreno, de acuerdo con la presente invención, consiste en tres etapas, es decir la transformación en emulsión de la solución polimérica, la evaporación y recuperación del disolvente orgánico, y la
15 concentración del látex con objeto de alcanzar un elevado contenido sólido, de acuerdo con las necesidades del mercado.

20 Dos características esenciales del procedimiento según la invención consisten en el lavado del poliisopreno después de la polimerización y antes de la formación de la emulsión y en el fraccionamiento de la emulsión en bruto.

25 Estas características influyen considerablemente tanto en el desarrollo del proceso como en las características del látex final.

Una vez que la solución polimérica, al final de la reacción de polimerización, ha quedado convenientemente

406881



liberada de residuos catalíticos mediante lavado con agua en dispositivos especiales a una concentración apropiada, el látex resultante permite la obtención de artículos fabricados, los cuales, debido al elevado contenido cis del polímero obtenido mediante el catalizador empleado, presentan una elevada resistencia mecánica y a la rotura, y, al no estar presente ramificación ni gel alguno, características peculiares de plasticidad.

Artículos fabricados en los que se aprecia particularmente la resistencia a la rotura y la plasticidad son los guantes de caucho, los guantes quirúrgicos y objetos sanitarios de caucho obtenidos por inmersión.

La segunda característica importante del procedimiento según la invención consiste en el fraccionamiento de la emulsión en bruto, la cual, en lugar de ser utilizada tal como se obtiene de la primera fase del procedimiento, es sometida a un tal tratamiento que permite separar y reciclar la parte de la emulsión que se halla dispersa en la forma más imperfecta. Este tratamiento contribuye a mejorar el procedimiento, debido a la reducción de las pérdidas en forma de coágulos en las siguientes fases del tratamiento, así como el producto final, debido a la distribución mejorada de los diámetros de las partículas.

La extracción de la porción más basta de la emulsión puede efectuarse tanto por centrifugación como por sedimentación espontánea; en ambos casos la fase dispersa basta es reciclada a la emulsión donde es refinada y lue-

406881



go sometida a todo el ciclo de trabajo.

Para una mejor comprensión del procedimiento de emulsionado según la invención se describe este procedimiento a continuación con relación a los dibujos adjuntos, en los que: la Fig. 1 ilustra una forma de realización del mismo.

La solución hidrocarbúrica del polímero, procedente de la planta de polimerización, es alimentada a través del conducto 1 a un recipiente 2 de lavado con agua, al que se alimenta agua por el conducto 5 y del que se extrae el agua por el conducto 4.

A través del conducto 3 se envía la solución purificada del polímero al recipiente 6, en el que se forma la emulsión mediante una solución acuosa de agente dispersante, alimentada a dicho recipiente 6 por el conducto 17. La emulsión sale del recipiente 6 a través del conducto 7 y es enviada a un primer puesto de centrifugación en 8.

La emulsión basta que sale de la centrífuga 8 es reciclada a la alimentación a través del conducto 18, mientras que la emulsión refinada es enviada a las columnas de destilación 10 y 12, mediante los conductos 9 y 11, respectivamente.

El látex diluido, que sale de la columna de destilación 12 a través del conducto 13, es enviado al segundo puesto de centrifugación 14. A través del conducto 16 es reciclado el suero a la primera fase de formación de la emulsión, mientras que la crema, es decir el látex concen-

406881



trado, es recuperado a través del conducto 15.

Otras características del procedimiento se desprenderán del siguiente ejemplo, que se indica a continuación únicamente para mejor ilustrar la invención.

5 Ejemplo 1

Se utilizó una solución de poliisopreno en hexano, que contenía 12,7 % en peso de polímero, obtenido de acuerdo con lo descrito en la Patente italiana Nº 778.352 y que presentaba las siguientes características:

10 Contenido de cis 1,4 superior al 95 %

Viscosidad intrínseca $[\eta]_{300}^{tol} = 5,8 \text{ dl/g}$,

sin gel,

Viscosidad de masa = $180 \cdot 10^3 \text{ cps}$ ($\eta_{1,5 \text{ rpm}}$ Brookfield);

15 esta solución se emulsionó con agua que contenía 1,0 % de Drezinate 214 (Hercules) (%en peso de solución).

La proporción volumétrica entre la fase oleosa y la fase acuosa es aproximadamente 2/1.

20 El aparato utilizado para la preparación de las emulsiones consistía en varios rotores cónicos dotados de álabes o paletas y asociados con estatores. Las dos fases, es decir el agua que contenía el agente emulsionante y la solución del polímero, se alimentaron separadamente al fondo del dispositivo emulsor mediante bombas dosificadoras. El aparato funcionó en ciclo continuo.

25 Se obtuvo una emulsión uniforme con una viscosidad Brookfield a 30 rpm de 40 cps.

La emulsión así obtenida, liberada del disolvente

406881



por destilación, produjo un coágulo de un 2 % en la extracción.

El látex diluido contenía una concentración sólida de aproximadamente 16 %.

5 El látex diluido se concentró en una centrífuga Alfa LAVAL con objeto de obtener un látex concentrado con un contenido sólido de un 62 %.

El látex concentrado presentaba las siguientes características:

10	Peso específico (25°C) g/cm ³	0.935
	Valor pH	10,5
	Viscosidad Brookfield LVI 30 rpm (cps)	250
	% total de sólidos	62
	% RHC (polímero) (en sólidos)	98
15	Estabilidad mecánica	>1000 segundos
	Tensión superficial (din/cm)	39
	% en peso de partículas con $\phi < 2 \mu$	87
		$\phi < 1,4 \mu$ 71
		$\phi < 1,0 \mu$ 52
20		$\phi < 0,75 \mu$ 21
		$\phi < 0,45 \mu$ 5

El látex concentrado obtenido se mezcló con los ingredientes vulcanizantes según la siguiente receta:

		<u>en seco</u>
25	Látex	100
	Darvan 1 (agente surfactivo)	0,5
	K-oleato	0,5

406881



	Azufre	1,5
	ZDDC (dietilditiocarbamato de zinc)	1,0
	ZMBT (mercaptobenzotiazol de zinc)	0,3
	ZnO	1,0
5	Antioxidante A0.2246	2

Los filmes obtenidos, vulcanizados a 120°C durante 15 minutos, presentaban las siguientes propiedades (la comparación se efectúa con otros dos productos: uno con diferente contenido cis 1,4 y otro conteniendo gel):

	Látex con ele- vado contenido cis, según la invención	Látex con bajo con- tenido cis	Látex con elevado con- tenido cis ramificado	
10				
15	unidades de cis 1,4	> 95 %	~ 92 %	> 95 %
	módulo 300% (kg/cm ²)	12,8	11,5	17,4
	máxima resistencia a la tracción (kg/cm ²)	280	154	290
	alargamiento a la rotura en %	860	865	740

20 Las propiedades arriba indicadas quedan claramente evi-
denciadas si se examina la Fig. 2, en la que se indican,
respectivamente, en (a) el módulo 300 % como eje de las
ordenadas y el tiempo de vulcanización en el eje de las
abscisas, en (b) la resistencia máxima a la tracción en
25 el eje de las ordenadas y el tiempo de vulcanización en
el eje de las abscisas. Las curvas 1 se refieren al látex
con elevado contenido cis de acuerdo con la invención, las

406881



curvas 2 al látex con bajo contenido cis, y las curvas 3 al látex con elevado contenido cis, pero ramificado.

Ejemplo 2

5 Dos soluciones de poliisopreno en hexano, obtenidas de acuerdo con lo descrito en la Patente italiana Nº 778.352, dotadas de las mismas características pero con diferentes contenidos de cenizas, se emulsionaron mediante un aparato de laboratorio denominado Agitomic, que es marca registrada de una turbina de la casa U. Pinto de Milán.

10 Las características de las soluciones de poliisopreno, las condiciones de formación de las emulsiones y los resultados obtenidos fueron los siguientes:

	<u>Ejemplo</u>	<u>Invencción</u>
15 % de sólidos en la solución del polímero (en peso)	10,7	10,7
$[\eta]_{30^{\circ}\text{C.}}^{\text{tol}}$	4,7	4,7
% de cenizas (ph)	0,3	0,05
gel	ausente	ausente
proporción aceite/agua (en volumen)	2:1	2:1
20 Drezinate 214 (Hercules) (% de fase acuosa)	1,8	1,0
% de coágulo en la extracción (phr)	15,0	3,0
% de sólidos en el látex extraído	13	15
% de partículas con un diámetro $< 2\mu$	65	86
25 estabilidad mecánica	180	800

Ejemplo 3

La misma solución polimérica del ejemplo precedente

406881



se emulsionó con agua que contenía 1,0 % de Drezinate 214 (Hercules) (en peso de solución). La proporción volumétrica entre la fase oleosa y la fase acuosa era de aproximadamente 2/1. La emulsión se preparó mediante Agitomic.

5 Se obtuvo una emulsión uniforme con una viscosidad Brookfield a 30 rpm de 40 cps.

La emulsión así obtenida, liberada de disolvente por destilación, dió lugar a un coágulo durante la extracción de un 16 %. El látex diluido tenía una concentración de aproximadamente 15 %. El látex diluido, concentrado por cremado con alginato sódico, presentaba una estabilidad mecánica de 600 segundos y la siguiente distribución de los diámetros de las partículas:

	% en peso de partículas con un diámetro < 2 μ	70
15	" < 1,4 μ	55
	" < 1,0 μ	35
	" < 0,75 μ	21
	" < 0,45 μ	7

20 Cuando la emulsión obtenida se dejó sedimentar durante 24 horas, o se la centrifugó, se separó una fracción ligera correspondiente a aproximadamente el 15 % del volumen de partida ($\eta_{\text{Brook}}^{30 \text{ rpm}} \simeq 600 \text{ cps}$), y una fracción pesada correspondiente al 85 % restante en volumen, con una viscosidad Brookfield de 30 rpm de 34 cps.

25 La porción más pesada de la emulsión, liberada de esta manera de la porción más ligera (25 % en volumen) se separó del disolvente mediante destilación, proporcionando

406881



así un coágulo durante la extracción de 1,5 %.

El látex diluido presentaba una concentración sólida de aproximadamente 16 %.

El látex diluido, concentrado por cremado con alginato sódico, tenía una estabilidad mecánica superior a 1000 segundos y la siguiente distribución de los diámetros de las partículas:

	% en peso de partículas con un diámetro < 2 μ	87
	" < 1,4 μ	76
10	" < 1,05 μ	55
	" < 0,75 μ	35
	" < 0,45 μ	18

Las características físicas de los filmes vulcanizados son similares a las de los ejemplos precedentes.

15

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental, puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la Solicitud de Patente Nº 28709 A/71, depositada en Italia en 16 de Septiembre de 1971, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:

25

1ª.- Procedimiento para la obtención de un látex poli-

406881



mérico, particularmente elastomérico, caracterizado porque
partiendo de una solución hidrocarbúrica de poliisopreno
cis-1,4 lineal, con un contenido de cis-1,4 igual o supe-
rior a un 95 %, exenta de gel y con un contenido residual
5 de catalizador, expresado en % de ceniza, inferior a un
0,04 % en peso, comprende las siguientes fases fundamentales:

- lavar la solución de poliisopreno antes de emulsionar-
la con adición eventual de únicamente agente antioxi-
dante,
- 10 - emulsionar la solución hidrocarbúrica de poliisopreno,
- fraccionar la emulsión en bruto con un posible proceso
de reciclado a la alimentación de las partículas que
tengan un diámetro excesivo,
- extraer el disolvente orgánico por evaporación o des-
15 tilación,
- concentrar el látex obtenido de la fase precedente
mediante reciclado del suero y posibles partículas que
tengan un diámetro muy pequeño a la primera fase de
formación de la emulsión.

20 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracteri-
zado porque el disolvente hidrocarburo empleado se selecciona
de entre los hidrocarburos alifáticos de 3 a 8 átomos de car-
bono y mezclas de los mismos.

25 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª,
caracterizado porque la fase de formación de la emulsión se
efectúa con empleo de un agente emulsionante en una cantidad
del 0,1 % al 8 % con respecto al peso del poliisopreno.

406881



4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque el agente emulsionante se selecciona de entre los jabones potásicos y sódicos de los ácidos grasos y/o de ácidos de colofonia.

5 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el látex polimérico obtenido se somete a un proceso convencional de vulcanización.

6ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN LATEX POLIMERIC, PARTICULARMENTE ELASTOMERICO,
10 tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de diecinueve hojas mecanografiadas por una sola cara y de dos láminas de dibujos.

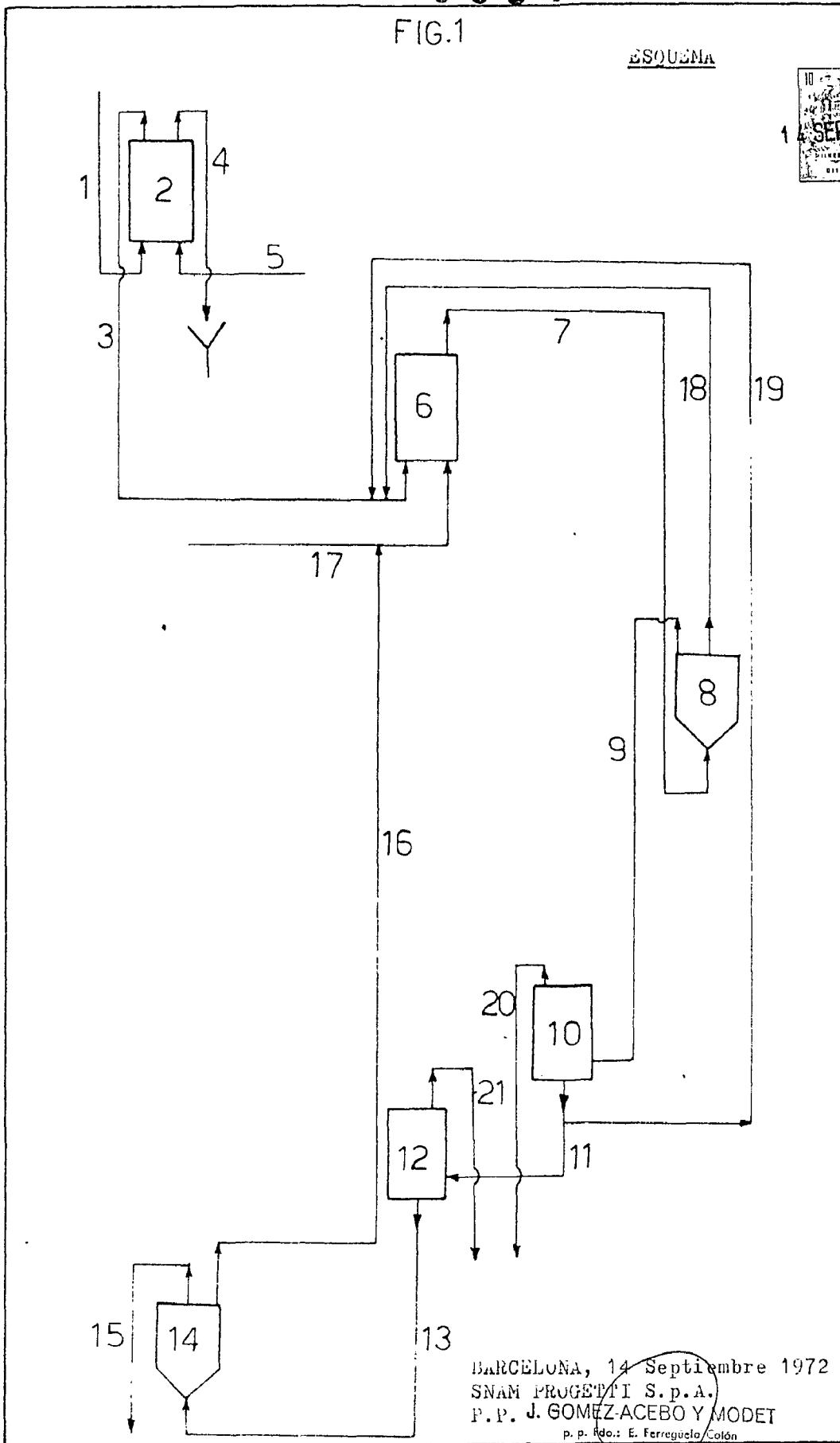
BARCELONA, 14 de Septiembre de 1972.

SNAM PROGETTI S.p.A.
P.P.

J. GOMEZ-ACEBO Y MODET
p. p. Fdo.: E. Ferregüela Colón

FIG.1

ESQUEMA



BARCELONA, 14 Septiembre 1972
SNAM PROGETTI S.p.A.
P.P. J. GOMEZ-ACEBO Y MODET
p. p. Rdo.: E. Ferregüelo Colón

DIAGRAMAS

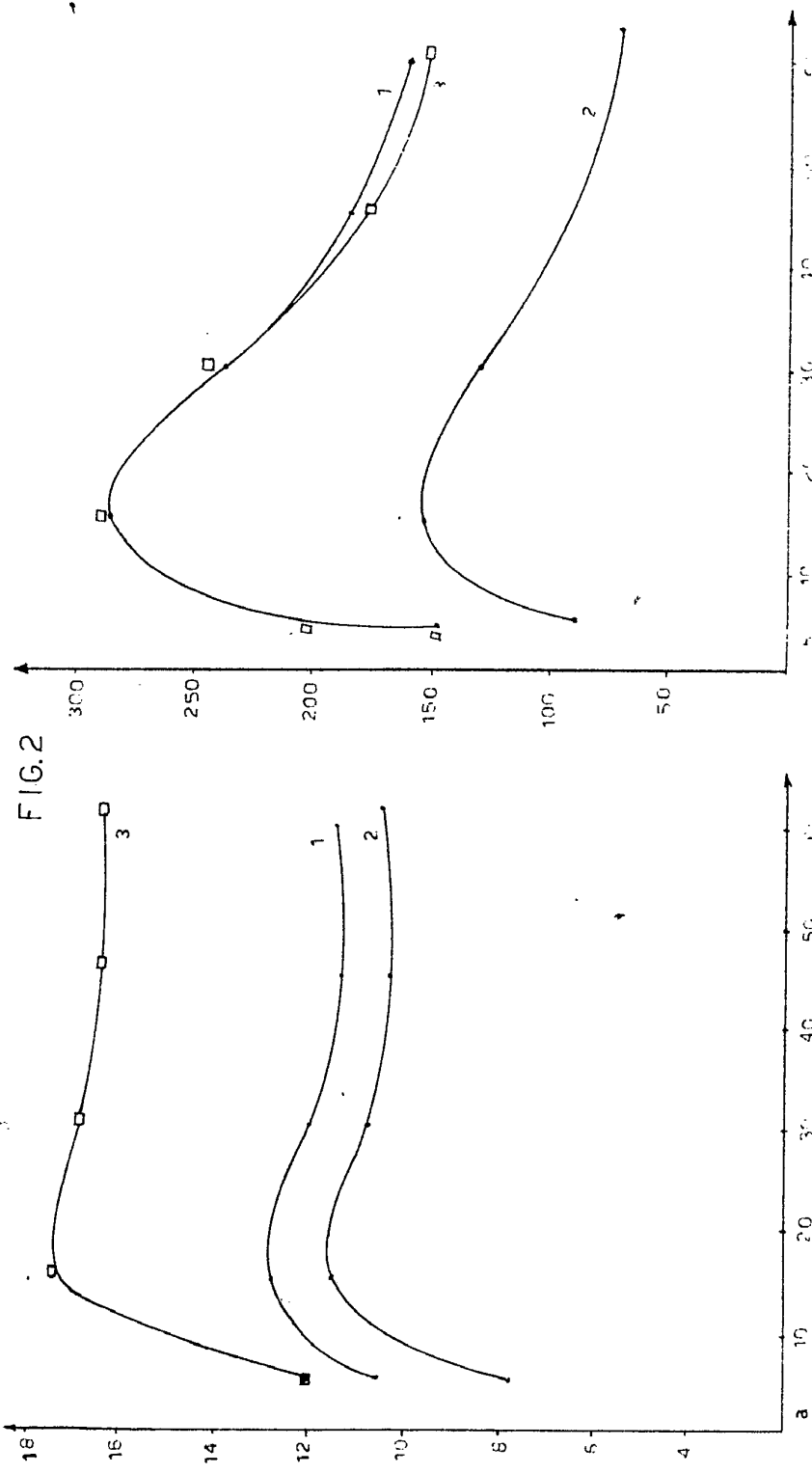
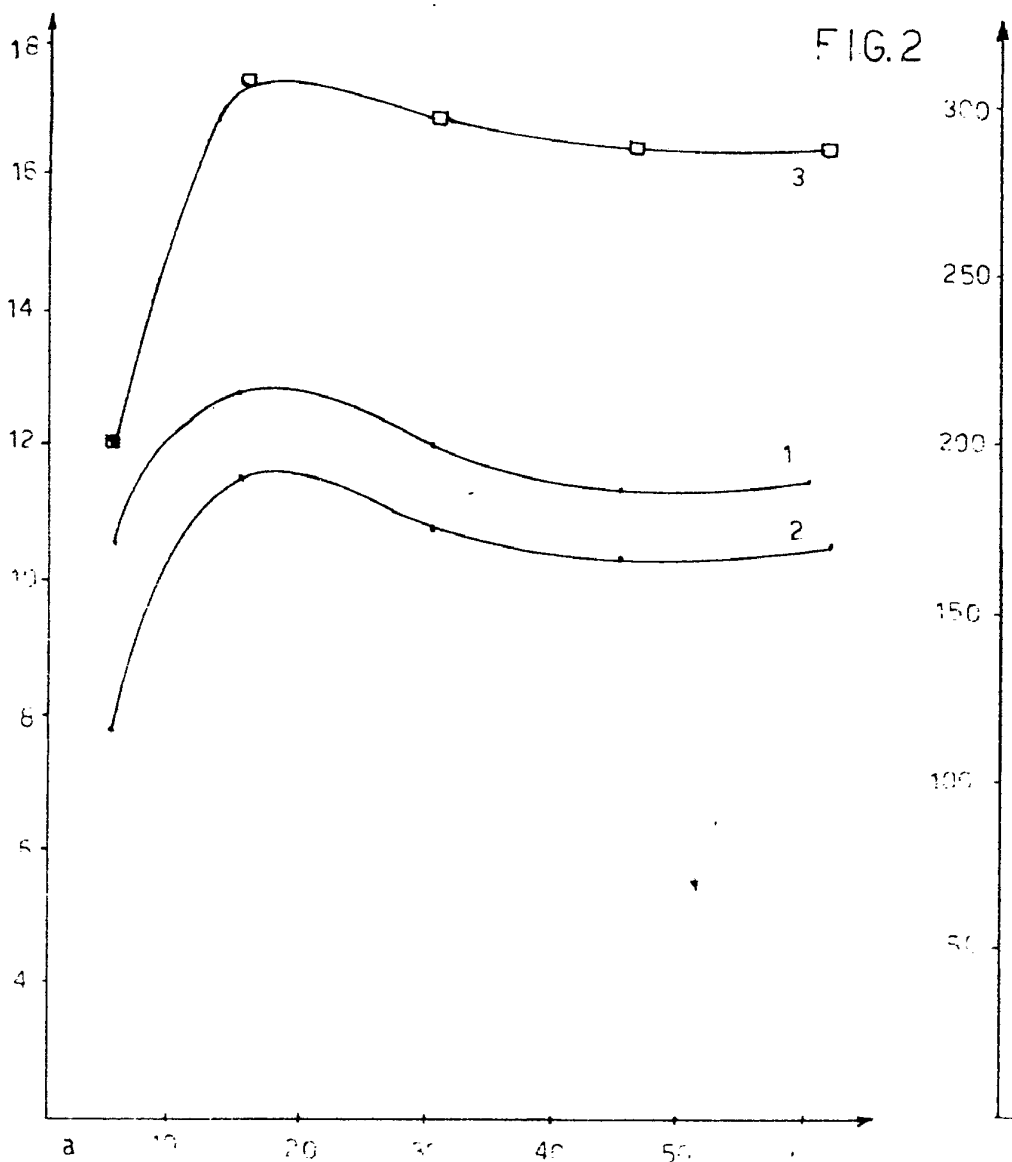


FIG.2

BARCELONA, 14 de Septiembre de 1972
 SANM IRIUMETII S.p.a.
 P.F. J. GOMEZACCEO Y MODET
 P.P. de Barcelona

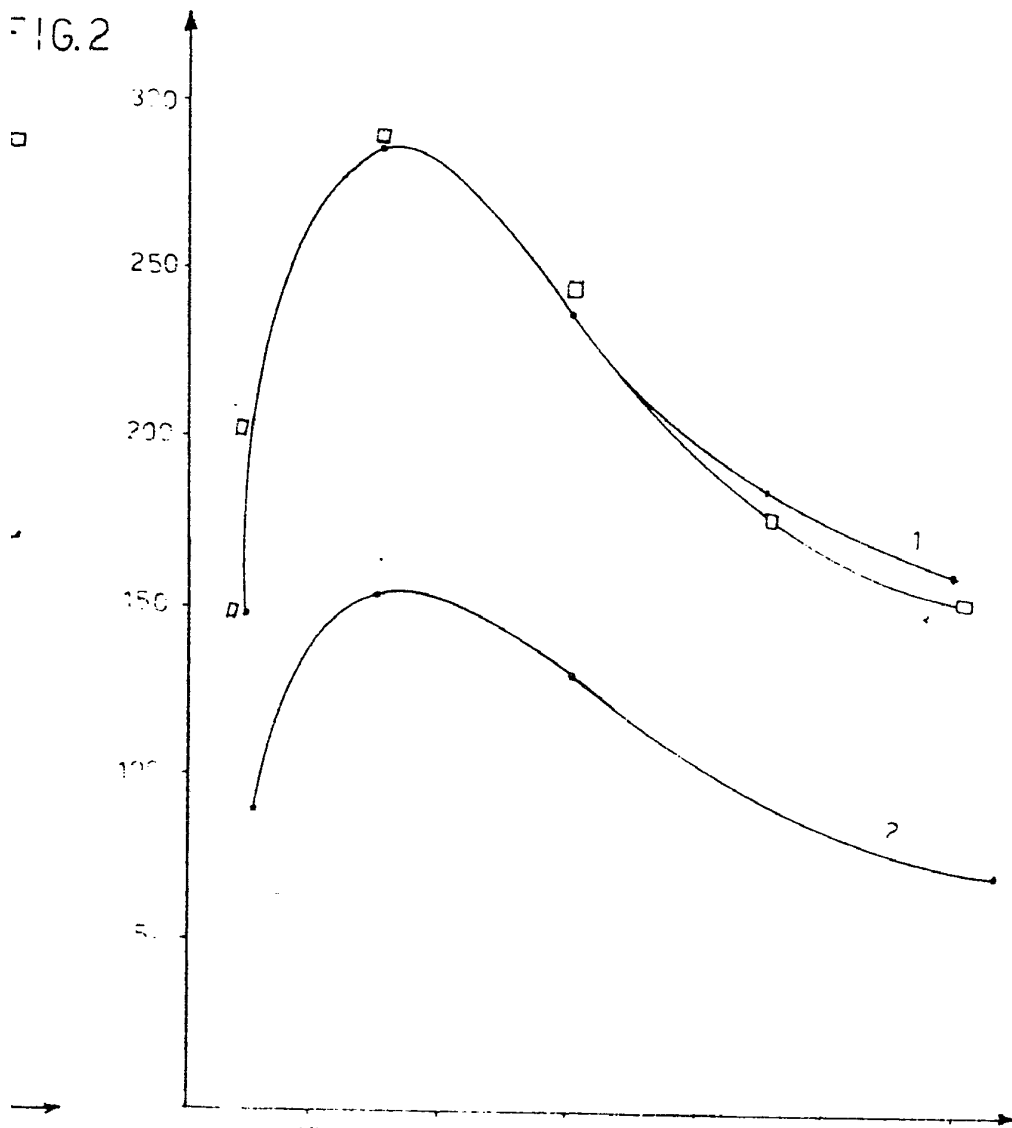


406881

DIAGRAMAS



FIG.2



BARCELONA, 14 de Septiembre de 1972
S.N.A. INGENIERIA S.p.a.
I.I. J. GOVEA CEBEDA Y MOJER