

SEÑORES

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

E S D

5 Estimados.

Doy respuesta al requerimiento de forma y aclaro lo siguiente.

- Adjunto nuevo resumen.
- 10 • Respecto a las condiciones técnicas, como bien se menciona en el documento de patente, parte del objeto de esta solicitud es remplazar el uso de amoniaco para preservar el caucho, una persona versada en la materia sabría que esto se realiza en condiciones de campo, donde las variables temperatura, presión, humedad, material particulado, velocidad del goteo del árbol entre otras, son
15 variables que dependen de la naturaleza del sitio donde se cultiva el caucho y sus condiciones climáticas. Definir cada una de esta variable no cambiara el proceso de síntesis ni su novedad.
- Respecto a la concentración en la etapa b, como el proceso puede realizarse desde el mismo momento que gotea el árbol, lo que tenemos en este caso es
20 una gota cayendo en un 100% de medio catalítico. Lo que se evidencio en la práctica es que luego de alcanzar una concentración inferior del 2% del medio catalítico, ya no hay proceso de síntesis. Pero en pro de la claridad, se define que el rango de concentración efectiva del medio catalítico esta entre 2 a 100%.
- 25 • Se corrige el termino hebeas por heveas y se incorpora el termino proceso.

Atentamente

JULIO CESAR RODRIGUEZ URBINA

PROCESO DE SÍNTESIS CATALÍTICA *INSITU* DE ELASTÓMEROS DE LÁTEX VEGETAL UTILIZANDO ÁCIDOS SULFONICOS Y/O ALCOHOLES

5

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Sector tecnológico

10 La presente invención involucra reacciones con el látex natural con o sin adición de amoníaco para formar elastómeros y/o dispersiones cuyas propiedades finales dependerán del medio de reacción utilizado. Sus aplicaciones imnpcatarn directamente la industria del caucho y sus derivados.

Estado de la técnica

15 Un elastómero o caucho es un material que tiene la propiedad de poder estirarse incluso hasta varias veces su propia longitud para luego recuperar su forma original sin deformarse. El poliisopreno (caucho natural), polibutadieno, poliisobutileno y poliuretanos son algunos ejemplos de polímeros elastómeros.

20 Las moléculas poliméricas que conforman el caucho no tienen un orden específico, se enrollan y se enredan entre ellas (a veces en presencia de aditivos), formando un conglomerado o clúster. Al estirar el caucho las moléculas tienden a alinearse y ordenarse en la dirección en que se produce el estiramiento, pero cuando deja de aplicarse presión, las moléculas vuelven rápidamente a su estado enredado y desordenado, recuperando su forma original (ver figura 1).

25



Figura 1

- 5 El poliisopreno o látex de caucho natural, extraído de los árboles *Hevea*, fue uno de los primeros en adquirir numerables aplicaciones comerciales, aunque entre sus principales limitaciones, se resalta que durante su procesamiento se requiere la incorporación de amoníaco y ácido fórmico, que conllevan a que los productos terminados se caractericen por una intensa coloración marrón y requieran procesos
- 10 adicionales (en ocasiones complicados) para llegar a su purificación.

El proceso de incorporar aditivos al caucho para formar entrelazamientos con las cadenas de poliisopreno se denomina entrecruzamiento o vulcanización, y se utiliza para modificar o proporcionar características específicas a los materiales obtenidos. Uno de los ejemplos más comunes es el caucho vulcanizado que se obtiene cuando los

15 entrecruzamientos del poliisopreno se dan incorporando azufre bajo condiciones adecuadas de presión, temperatura y en ocasiones de agentes químicos. El producto obtenido es más resistente a la temperatura, no se torna pegajoso al calentarse y no se quiebra al enfriarlo (ver figura 2). Quizá una de sus aplicaciones más conocidas se da en la industria de los automóviles.

20

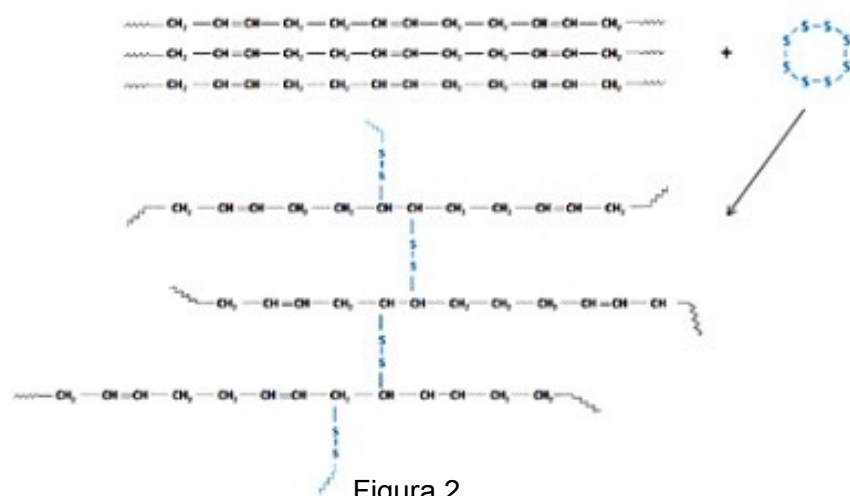


Figura 2

25

Otro proceso de vulcanización que ha sido estudiado por numerosos investigadores, como Loan y Bateman, Elliort y Tidd, Parks y Lorenz, Braden y Fletcher, Moore y Watson, P.B.Dluzneski, entre otros, se da en presencia de peróxidos como el di-t-butil o el peróxido de dicumelo, que permiten preparar compuestos con propiedades específicas, obviamente dentro de ciertas limitaciones.

La fuerza motriz que genera la vulcanización con peróxidos se atribuye a los radicales libres que se forman con la descomposición térmica del peróxido. Los radicales son fragmentos de moléculas que contienen un electrón desapareado y por lo tanto son especies inestables que reaccionan al tratar de aparearse o estabilizarse con otro electrón. Aunque todos los radicales son inestables, dependiendo del medio y las condiciones algunos pueden ser más reactivos que otros.

En ausencia de otros aditivos, la vulcanización con peróxidos consiste exclusivamente en la creación de un enlace carbono carbono (C-C) entre las cadenas del polímero y consta básicamente de tres etapas: en la primera, el peróxido presenta una rotura hemolítica produciendo dos radicales. En la segunda, estos radicales extraen un átomo de hidrogeno del polímero formando un radical polimérico (a esta reacción se le llama abstracción). Finalmente en la tercera dos radicales poliméricos se combinan para formar un entrecruzamiento covalente (ver figura 3). Aunque la descripción de las etapas resulta relativamente simple, el proceso es en realidad bastante complejo, pues en cada etapa se presentan numerosas reacciones secundarias y especies intermedias inestables que pueden llegar a ser determinantes en cuanto a la estructura o propiedades del producto final.

Rotura homolítica del peróxido



Abstracción de un hidrógeno del polímero



Formación del entrecruzamiento



Figura 3.

El proceso de abstracción de un hidrogeno en la segunda etapa se produce solo si el nivel de energía del radical se reduce en el proceso. Por ejemplo, un radical alcoxi con un nivel de energía de 105 kcal/mol, puede abstraer un átomo de hidrogeno de un carbono secundario, pues en este proceso se produce un radical con una energía de 97 kcal/mol, con una reducción importante de energía. Por el contrario, el mismo radical alcoxi no puede abstraer un átomo de hidrogeno de una molécula de benceno, pues el radical que resulta tendría una energía de 112 kcal/mol, que supondría un incremento de energía del radical.

Cuando la vulcanización con peróxidos se da en polímeros insaturados, en los dobles enlaces puede prevalecer la abstracción del hidrogeno, aunque este tipo de enlaces también son susceptibles de presentar reacciones de adición. Para los cauchos, la insaturación puede estar en la cadena o fuera de ella (como por ejemplo en un grupo terminal vinilo) y la diferencia de reactividad entre este tipo de dobles enlaces dependerá del volumen de grupos químicos próximos y su estructura química. El doble enlace terminal (grupos vinilos) presenta pocos impedimentos estéricos y resulta muy accesible a los radicales. Por el contrario los alojados a lo largo de la cadena polimérica son menos accesibles por los grupos que puedan existir a ambos lados del doble enlace. En general los radicales peróxidicos dan lugar principalmente a reacciones de adición con los grupos vinilos y de abstracción de hidrógenos alílicos con respecto a los dobles enlaces internos de la cadena polimérica.

La eficacia del peróxido se define como el número de moles de entrecruzamiento que se pueden formar por mol de peróxido. En las reacciones de abstracción, un mol de peróxido puede formar hasta un mol de entrecruzamiento, por lo que el máximo de la eficacia es 1. En un mecanismo de adición, la eficacia del peróxido puede ser mucho más alta, ya que un solo radical puede intervenir en la formación de varios enlaces. La adición del radical peróxidico al doble enlace se esquematiza en la figura 4

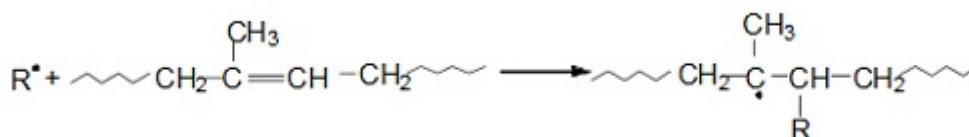
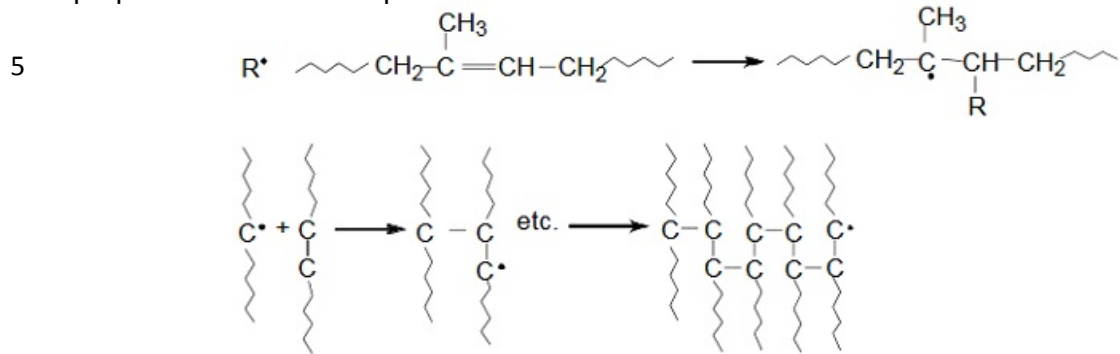


Figura 4.

Cualquiera de las dos reacciones (abstracción o adición) pueden dar inicio a una reacción de polimerización de los dobles enlaces de los polímeros dienicos, figura 5. Los enlaces entre las cadenas dan lugar a la formación del clúster y determinan las propiedades finales del producto vulcanizado.



10

Figura 5.

Aunque en las últimas décadas los procesos de vulcanización (tanto con azufre como con peróxidos) han sido ampliamente estudiados, todavía no existe un mecanismo o ruta específica que describa completamente cualquier proceso de entrecruzamiento. La complejidad reside en la naturaleza y comportamiento de las largas cadenas del polímero. Las técnicas analíticas más comúnmente utilizadas para caracterizar cauchos vulcanizados incluyen resonancia magnética nuclear, espectroscopia de infrarrojo y RAMAN, espectrometría de masas, entre otras, sin embargo todas ellas suelen presentar limitaciones asociadas a rangos y límites de cuantificación. Por ejemplo, en el

15

20

caucho natural la densidad de entrecruzamiento puede ser del orden de 7×10^{-5} moles por cm^3 de caucho, lo que dificulta su análisis y caracterización con técnicas convencionales.

En la naturaleza se pueden encontrar polímeros lineales constituidos a partir de moléculas de isopreno, unidas por sus posiciones 1,4 con la adición regular cabeza - cola. Estos polímeros son de naturaleza insaturada y se pueden presentar en sus dos formas isoméricas: La forma cis, que constituye el llamado caucho natural, presenta baja

25

cristalinidad, $T_g = 200\text{ K}$ y $T_m = 301\text{ K}$, y la forma trans, llamada gutapercha obalata, con cristalinidad media, $T_g = 200\text{ K}$ y $T_m = 347\text{ K}$. Figura 6.

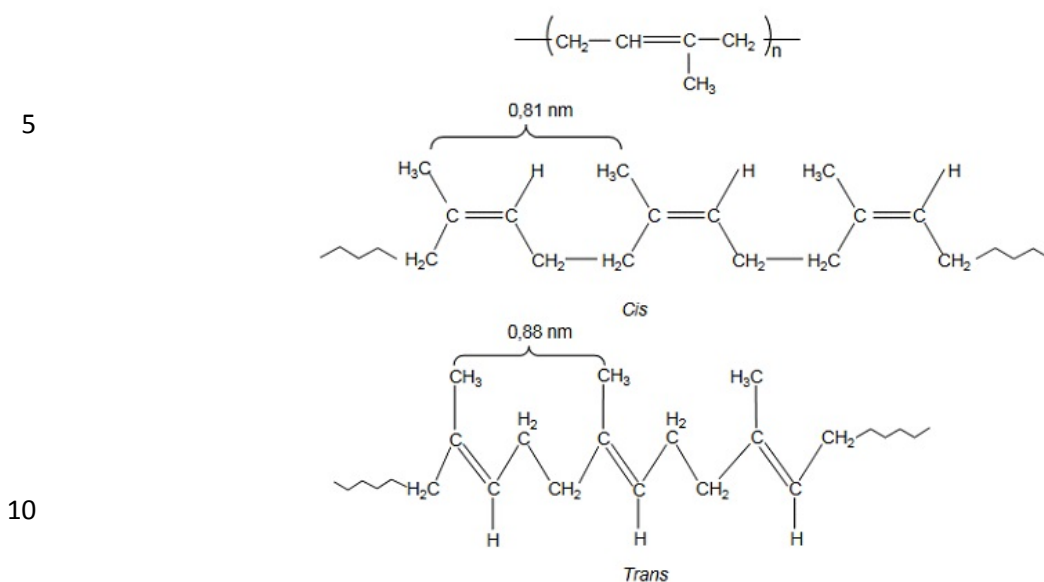


Figura 6.

Existen diversas especies vegetales que son fuente de caucho natural, aunque el más utilizado con fines industriales es el *Hevea brasiliensis*, árbol euforbiáceo originario de la amazonia que es además muy cultivado en el sureste asiático. El caucho natural, también conocido como látex natural o simplemente látex se encuentra en el árbol en forma de suspensión coloidal acuosa, tiene aspecto lechoso y contiene alrededor de un 30% -90% de caucho. Además de agua, también contiene otros constituyentes como proteínas, aminoácidos, azúcares, y ácidos grasos, entre otros, que actúan como activadores y anti oxidantes naturales y se encuentran en proporciones hasta del 8%.

El caucho natural es un polímero reactivo dada la presencia de un doble enlace olefínico cada 5 átomos de carbono en la cadena, el cual permite que las reacciones de adición y abstracción sean posibles en cada átomo de carbono de la molécula. El doble enlace (C-C) “activa” 7 de cada 8 átomos de hidrógeno, que se denominan hidrógenos alílicos, los hidrógenos que no se activan se denominan hidrogenos vinílicos, figura 7.

5

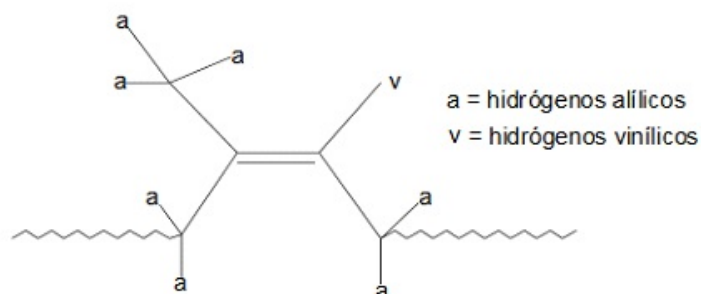


Figura 7.

El caucho natural es un polímero amorfo, que tiende a cristalizar al someterlo a deformación. Los vulcanizados de caucho natural presentan valores elevados de resistencia y alargamientos a roturas, buena resistencia al desgarro, abrasión y al crecimiento del corte durante flexiones repetidas. La resistencia al calor y envejecimiento a la intemperie es baja, así como su resistencia química frente a los disolventes. Presenta buenas propiedades mecánicas en ausencia de cargas, aunque estas se usan por razones técnicas y económicas. Las aplicaciones de caucho natural están ligadas a sus características, particularmente en lo que se refiere a propiedades dinámicas donde su elevada elasticidad y su resistencia a la fatiga, le hacen insustituible en numerosas aplicaciones.

Una vez exudado el látex natural, se recoge en recipientes plásticos y se le agrega entre 0,8% y 1,2% de amoníaco, con el fin de evitar su coagulación y la generación de olores fétidos que se producen cuando el pH del látex se baja de 10.5, es decir, para conservarlo hasta hacerlo llegar a los diferentes centros de procesamiento donde se transforma en láminas utilizando rodillos e incluyendo tratamientos con ácido fórmico. Esta forma de procesamiento produce un material de color marrón oscuro, que después de secado, se envía a las fábricas para producir diferentes artículos.

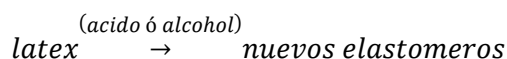
También es posible obtener dispersiones entre el 60 y 70% de látex mediante adición de resinas y amoníaco (incluso hay dispersiones de látex “cremado” cercanas al 80%),

lo cual es de interés para algunas industrias pero al a vez resulta contaminante para las fábricas que manejan este tipo de procesos.

La presente invención involucra reacciones con el látex natural con o sin adición de amoníaco para formar elastómeros y/o dispersiones cuyas propiedades finales dependerán del medio de reacción utilizado. En cualquier caso, los materiales obtenidos presentan propiedades fisicoquímicas y de textura similares a los que se obtienen por métodos convencionales en la industria del caucho, sin embargo presentan la ventaja de minimizar o eliminar la incorporación de amoníaco (con el impacto ambiental favorable que ello representa) y que los productos obtenidos pueden variar en intensidad y tono de color, en algunos casos obteniendo un producto completamente incoloro que no requiere de los procesos de purificación normalmente utilizados cuando el producto es de color marrón oscuro. Adicionalmente las reacciones se dan en una sola etapa de síntesis, no requieren condiciones extremas de temperatura o presión y no genera desechos o residuos, puesto que los subproductos (cuando se dan) corresponden a otras sustancias de interés y valor comercial.

Descripción detallada de la invención.

Aquí se describe detalladamente el sistema de reacción catalítica, las condiciones de operación y los productos que se obtienen al reaccionar látex natural entre el 15 y el 75% de poliisopreno, suministrado por los campos de cultivos de caucho heveas (tambien se puede aplicar a otros generos como Manihot, Castilloa, Ficus, Landolphia) en presencia de las siguientes sustancias, todas de grado industrial: ácidos sulfónicos y diferentes alcoholes (metílico, etílico, isopropílico, isobutílico entre otros). Ninguna de las rutas químicas descritas ni los productos obtenidos se encuentra reportada en la literatura.



Los productos que se obtienen en esta invención se generan a partir de las reacciones que se dan entre el poliisopreno del látex natural y otras sustancias presentes en el

mismo, específicamente algunos aminoácidos, en presencia de los ácidos y/o alcoholes utilizados

Por ejemplo, la ornitina (figura 8), es un aminoácido básico e hidrofílico presente en la savia de los árboles, que en medio acuoso puede presentar naturaleza “híbrida” debido al posicionamiento del átomo de hidrógeno del grupo OH unido al carbonilo, que dependiendo del medio, puede “abandonar” el oxígeno dejando una carga negativa sobre ese grupo de la molécula y “adherirse” al grupo amino, otorgándole una carga positiva. Cuando sustancias con esa particularidad logran el equilibrio en un medio determinado reciben el nombre de “zwitterion” y en un sistema de reacción determinado pueden comportarse como ácidos o como bases. Particularmente en medios ácidos la ornitina puede reaccionar para generar la putrescina (butano -1,4- diamina) y dióxido de carbono (figura 9).

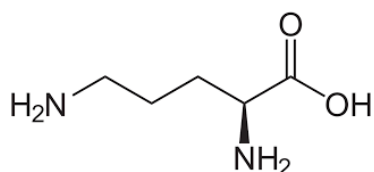


Figura 8

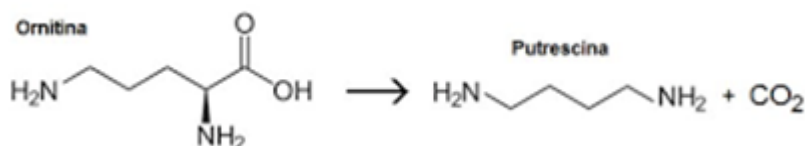
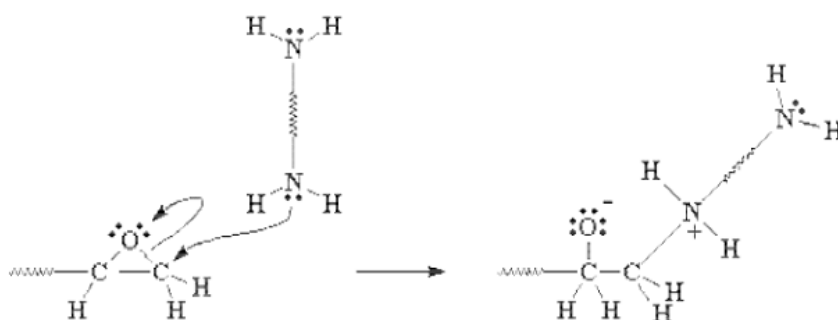


Figura 9

Entender la actividad de la ornitina en estas reacciones es la piedra angular de la invención, dado que los pares de electrones de los grupos aminos pueden atacar o reaccionar con hidrógenos alílicos en los dobles enlaces insaturados del polisiopreno o en su correspondiente epóxido cuando éste se presenta en un medio de reacción dado. En la figura 10 se muestra el esquema de reacción mediante el cual una diamina como la putrescina puede atacar o reaccionar con un grupo epóxido.

5



10

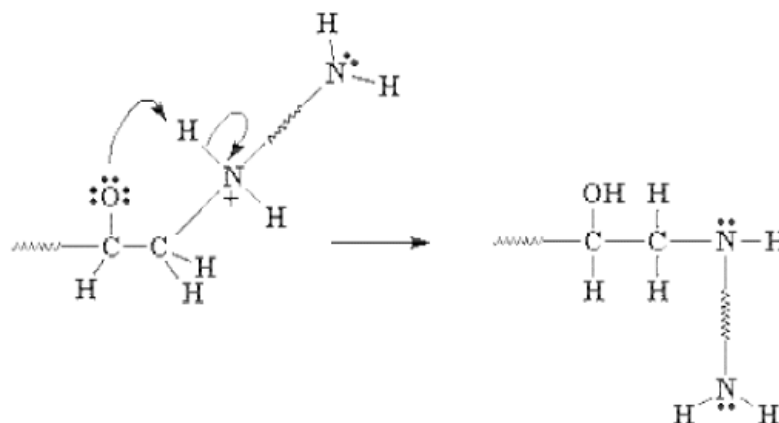


Figura 10.

El grupo amino conserva un hidrogeno que puede o no (dependiendo de las condiciones
del medio) reaccionar de la misma forma con otro grupo epoxi, figura 11.

20

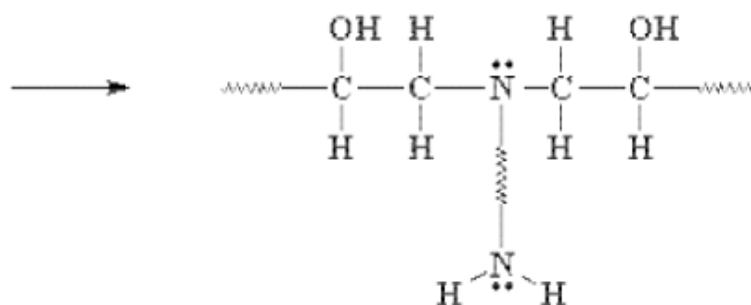


Figura 11.

Para el caso de las diaminas (la putrecina derivada de la ornitina), el otro extremo es susceptible de seguir la misma reacción, es decir, cada diamina puede unirse a 4

unidades del grupo epóxido considerado en el ejemplo, figura 12. Cuando el grupo epóxido hace parte de un polímero, la reacción se da en múltiples sitios, formando un clúster o macromolécula como la de la figura 13.

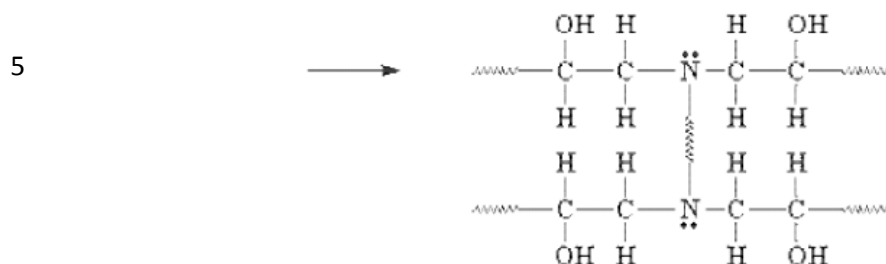


Figura 12

10

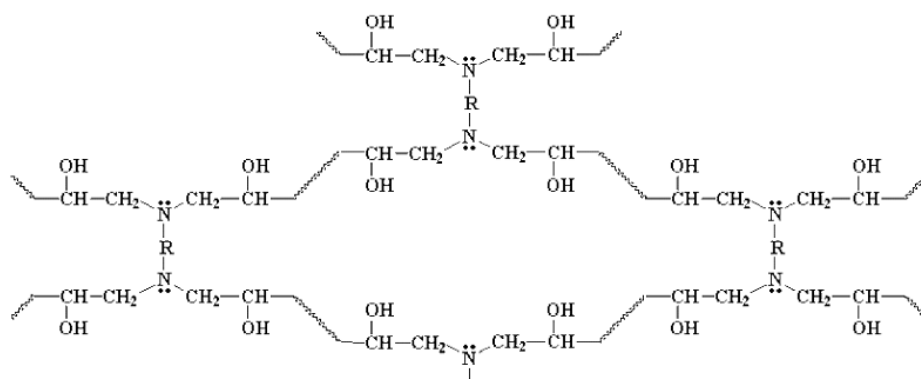
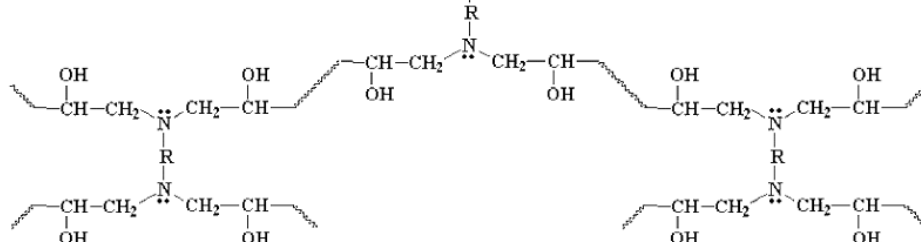


Figura 13.

15



Formación de epóxidos y polimerización

a) Reacción ácido metanosulfónico – látex natural.

20 En un reactor discontinuo, a temperaturas entre 3 y 50°C y presión entre 0.5 y 1.2 atm, se depositan de 1 a 30 g de ácido metanosulfónico y posteriormente, bajo constante agitación mecánica, se adicionan entre 15 y 75g de látex natural (con un contenido de poliisopreno entre 15 y 45%). De acuerdo a las cantidades utilizadas y considerando que el peso molecular del ácido metanosulfónico es aproximadamente 96 g/mol y el de una unidad o monómero de poliisopreno es aproximadamente 69 g/mol, se propende

25

por una relación molar aproximada de 2:1 entre el poliisopreno y el ácido metanosulfónico. El sistema favorece la reacción de epoxidación del doble enlace C=C presente en las unidades del poliisopreno. De este modo se produce epóxido de poliisopreno y

- 5 ácido metanosulfénico, figura 14.

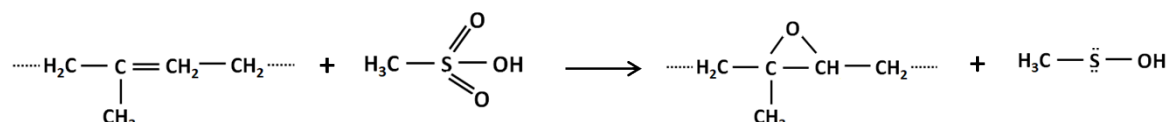


Figura 14

- Simultáneamente, por efecto del medio ácido, la ornitina presente en el látex natural se descompone para generar butano -1,4- diamina o putrescina y CO₂, figura 15.
- 10

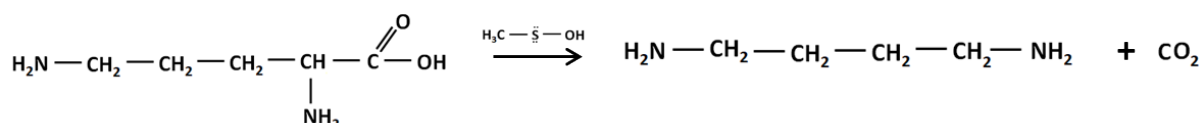


Figura 15

- Los grupos amino de la putrescina actúan como nucleófilos que pueden atacar el oxirano de los epóxidos. Esta reacción se da *in situ* y debido al doble grupo amino, la reacción se puede dar por ambos extremos de la cadena para formar los elastómeros (figura 16), que al repetirse en diferentes unidades de poliisopreno, producen el clúster o polímero final. Adicionalmente, en el medio ácido puede darse la deshidratación de algunas unidades de elastómeros (figura 17) ya que el hidrógeno que permanece unido a los átomos de nitrógeno puede formar agua con el grupo OH del carbón adyacente, permitiendo la formación de un nuevo enlace C=C, figura 17.
- 15
- 20

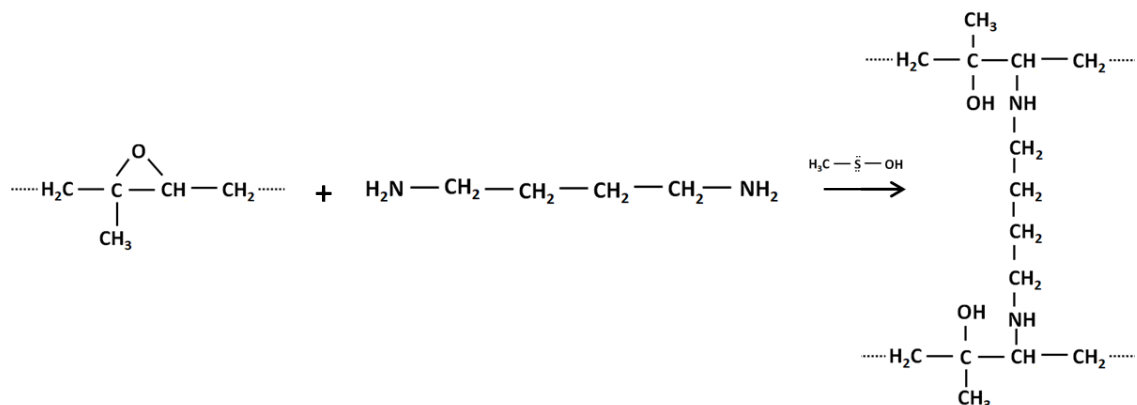


Figura 16

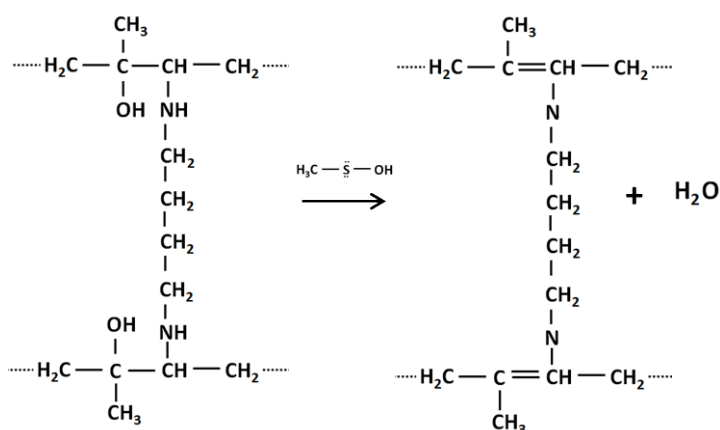


Figura 17

- 5 Mientras que el CO_2 producto de la descomposición de la ornitina (figura 15) puede reaccionar con agua presente en el látex y con el agua producto de la deshidratación del alcohol (figura 17) para generar ácido carbónico, figura 18.

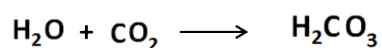
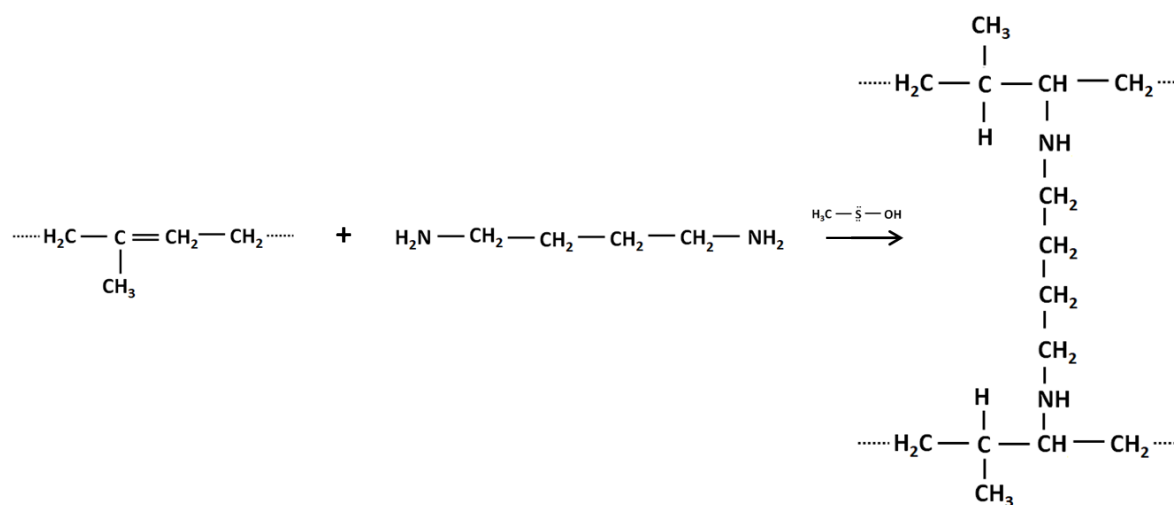


Figura 18

- 10 Dado que la reacción se da en un solo paso (*in situ*), al final de la misma se tiene el elastómero (figura 17), agua, ácido carbónico y el ácido metanosulfénico que no se consume en la reacción. De acuerdo a las condiciones de reacción, también es posible obtener un elastómero diferente, lo cual se logra al retirar el elastómero formado y adicionar más látex al medio, en este caso la reacción continua produciendo el polímero

del látex natural hasta que el ácido metanosulfónico presente pierde la capacidad de facilitar el medio para la reacción, aparentemente por efecto de dilución (hasta que la concentración del ácido es inferior al 2%).

- 5 Para este caso, al adicionar látex natural fresco al medio de reacción y en ausencia de oxígeno adicional para formar nuevas moléculas de epóxido, al ataque nucleófilo de la putrescina se da directamente sobre el doble enlace del poliisopreno en presencia del ácido, figura 19. En este caso, se da un mecanismo competitivo en el cual el hidrógeno del ácido ataca el doble enlace del poliisopreno, generando como intermedios en la
- 10 reacción un radical libre en el poliisopreno y un intermedio aniónico proveniente del ácido. Ambos intermediarios se estabilizan por efecto de la putrescina que cede un hidrógeno para la regeneración del ácido y enlaza el resto de su estructura al radical libre del poliisopreno, es decir, se obtiene el mismo elastómero de la figura 19.



15 Figura 19.

Tanto los elastómeros producidos de acuerdo a la reacción descrita en la figura 17 y la descrita en la figura 19, presentan alta resistencia a la rotura y gran elasticidad. En la figura 20 se muestra la apariencia física de tales materiales.

5



1^{er} Material, figura 17



2^{do} material, figura 19

Figura 20

10 b) Reacción ácido paratolueno sulfónico – látex natural.

El ácido paratolueno sulfónico o ácido tosilico es un compuesto orgánico que se presenta en estado sólido con una solubilidad de 63 g X 100 ml de agua. El medio de reacción es el mismo que se describió en la sección a), este se replicó utilizando una solución entre 40 y 80% de ácido paratolueno sulfónico en agua en lugar del ácido metanosulfónico, de este modo se tuvo en el medio de reacción un ácido menos concentrado y aunque el producto final presentó características y apariencia similar a los obtenidos en la reacción con ácido metanosulfónico, se observó menor liberación de calor que permite suponer que el efecto de la dilución del ácido favorece la reacción descrita en la figura 19 (es decir, el mecanismo sin generación ni posterior ruptura de grupos epoxi ni oxiranos), de modo tal que la reacción con el ácido paratolueno sulfónico puede representarse por la figura 21.

15

20

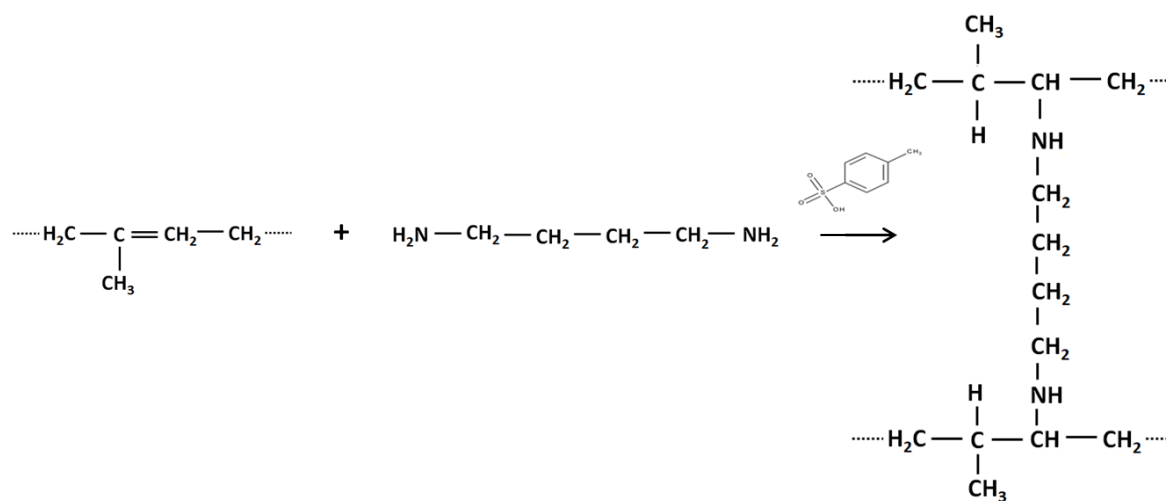


Figura 21

Para la reacción se utilizó 5 g de una solución acuosa al 60 % de ácido paratolueno sulfónico y 20 g de látex natural (30%). El producto final se muestra en la figura 22

5



10

Figura 22.

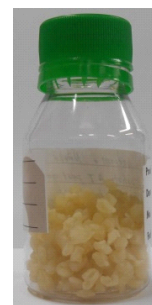
c) Reacción alcoholes – látex natural.

- 15 De acuerdo a las observaciones descritas para las reacciones que se muestran en la figura 19 y en la figura 21, no necesariamente se requiere la presencia de los ácidos sulfónicos, sino de un medio de protonación adecuado que favorezca la descomposición de la ornitina en putrescina y CO_2 y el posterior ataque de la putrescina al doble enlace

del poliisopreno y/o el ataque del protón del ácido al doble enlace del poliisopreno para la generación de un intermedio radical libre que posteriormente sea estabilizado por la putrescina.

Lo anterior se corroboró experimentalmente utilizando el sistema de reacción empleando látex natural y diferentes alcoholes, incluyendo alcohol metílico, alcohol etílico anhidro, alcohol isopropílico, alcohol isobutílico, alcohol terbutílico, pentanol, hexanol, heptanol y octanol. En todas las reacciones se utilizó 20 g de látex natural. Para la reacción con alcohol metílico se usaron 35 g de alcohol, en la reacción con alcohol etílico anhidro se utilizaron 25 g de alcohol, en la reacción con alcohol isopropílico se usaron 20 g de alcohol y en la reacción con alcohol isobutílico se utilizaron 10g de alcohol. En todos los casos se obtuvieron elastómeros de textura y propiedades físicas similares a los obtenidos con los ácidos sulfónicos, figura 23.

15



Alcohol Metílico

Alcohol Etílico

Alcohol Isopropílico

Alcohol Isobutílico

20 Figura 23.

La reacción entre el látex natural y los diferentes alcoholes se puede esquematizar de acuerdo a la figura 24.

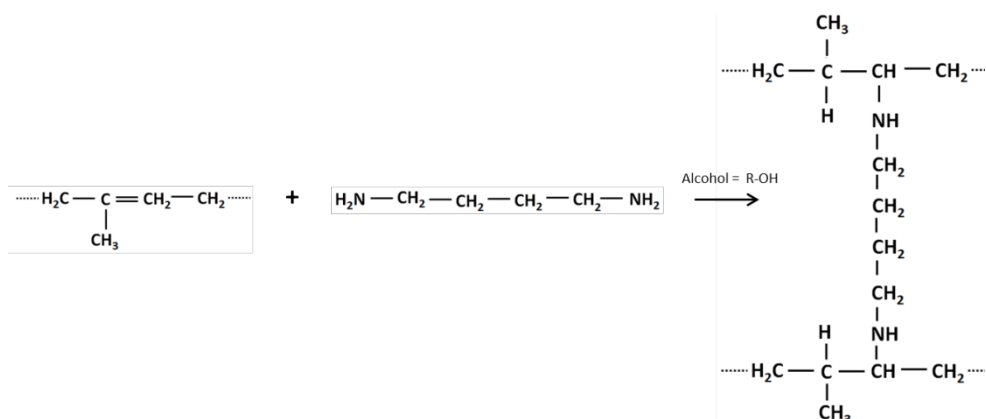


Figura 24

d) Otros medios catalíticos.

5

Otras sustancias utilizadas que favorecen la formación de elastómeros de acuerdo a los mecanismos descritos en la presente invención y que sustituyen los ácidos y/o alcoholes hasta ahora descritos son: ácido 2-sulfoacético, ácido 2-naftalensulfónico, ácido 2-antracensulfónico, ácido p-metilbencensulfónico, ácido 4-amino-2,3-diclorobencen sulfónico, ácido bencensulfónico, ácido 1-fenantren sulfónico, ácido fenolsulfónico, ácido etanosulfónico, ácido propanosulfónico, ácido butanosulfónico, ácido pentanosulfónico, ácido hexanosulfónico, ácido heptanosulfónico, ácido octanosulfónico, ácido nonanosulfónico, ácido decanosulfónico, ácido isopropanosulfónico, ácido terbutanosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido ortotoluensulfónico, ácido dodecilbenceno sulfónico, ácido metilbenceno sulfónico, ácido terbutil sulfónico, ácido propilbenceno sulfónico, ácido metilbenceno sulfónico, ácido etilbenceno sulfónico, ácido butilbenceno sulfónico, ácido pentilbenceno sulfónico, ácido hexilbenceno sulfónico, ácido heptilbenceno sulfónico, ácido octilbenceno sulfónico, ácido nonilbenceno sulfónico, ácido decabenceno sulfónico, ácido undecabenceno sulfónico, ácido trifluorometasulfónico, ácido 10-camforsulfónico, ácido metasulfónico, ácido xilensulfónico, alcohol Laurico, alcohol Laurico etoxilado

10

15

20

Generalidades de invención.

5 Diferentes ácidos sulfónicos y diferentes alcoholes pueden utilizarse para obtener en un solo paso, elastómeros de apariencia blanca, sólidos y de muy buenas propiedades mecánicas, Los elastómeros obtenidos tienen diferencias sutiles en apariencia de acuerdo a la naturaleza y/o cantidad de ácido o alcohol utilizado, pero sin duda superan a los clústers formados por procesos de vulcanización, lo cual revela la gran ventaja de esta invención.

10

En los procesos convencionales en la industria del caucho es necesario conservar el látex exudado en amoníaco, para que pueda ser transportando a una planta de acopio y para su posterior vulcanización. Con la presente invención, en un nuevo proceso alternativo se puede recibir el látex del árbol directamente sobre el ácido sulfónico y/o el alcohol que actúa como catalizador, permitiendo formar el clúster del elastómero que no necesitará una vulcanización ni adición previa de amoníaco.

20 De acuerdo a lo anterior, las principales ventajas de la invención son que: elimina el uso del amoníaco (que además de costos representa generación de olores fuertes), elimina la vulcanización (ahorro de azufre y energía calorífica asociada a los procesos) y facilita el transporte de materia (dado que los clúster son termoestables, pueden transportarse en bultos a una planta para su acondicionamiento).

25 Adicionalmente, todos los subproductos pueden recuperarse y reutilizarse al final del proceso, incluyendo los ácidos y los alcoholes que no se consumen durante la reacción y se desempeñan como catalizadores que se desactivan por dilución y potencialmente pueden regenerarse.

30 Por último, es importante aclarar que retirar el clúster no requiere una técnica compleja, debido a que este se va formando como una nata flotante, la extracción de este se puede realizar con algún adminículo de extracción manual o automática (para el caso de alcoholes, incluso hasta con la mano se puede retirar).

Resultados.

Algunos de los cluster obtenidos fueron sometidos a pruebas regulares para caucho TSR-L, pruebas de calidad contempladas en normas ISO 2000 y se obtuvieron los
5 siguientes valores

ANALISIS	Valor aceptado	Alcohol laurico etoxilado	Acido paratolueno sulfónico	Acido meta- nosulfonico	Alcohol metilico
Impurezas retenidas por tamiz con numero de malla 325	< 0,05 %	0,03	0,03	0,04	0,02
Contenido de cenizas	< 0,60 %	0,58	0,62	0,52	0,49
Contenido de amonaco	0,00 %	0,00	0,00	0,00	0,00
Materiales volátiles	< 0,80 %	0,75	0,65	0,69	0,78
PO .Plasticidad rápida Wallace	30 >	32	34	38	37
PRI . Indice de retención de plasticidad	60 % >	62	68	62	64

Lo que nos muestra la anterior tabla de resultados, revela que los cluster obtenidos por
10 la síntesis expuesta no solo evita el uso de amónico, sino que además aporta polímeros
capaces de ser usados con seguridad y calidad en la industria del caucho y sus
derivados.

1. Proceso de síntesis catalítica *insitu* de elastómeros de látex vegetal utilizando ácidos sulfónicos y/o alcoholes CARACTERIZADO por los siguientes pasos.

5

- a) Agregar latex vegetal en un medio catalítico el cual se selecciona entre ácido metanosulfónico, ácido paratolueno sulfónico, a ácido 2-sulfoacético, ácido 2-naftalensulfónico, ácido 2-antracensulfónico, ácido p-metilbencensulfónico, ácido 4-amino-2,3-diclorobencen sulfónico, ácido bencensulfónico, ácido 1-fenantren sulfónico, ácido fenolsulfónico, ácido etanosulfónico, ácido propanosulfónico, ácido butanosulfónico, ácido pentanosulfónico, ácido hexanosulfónico, ácido heptanosulfónico, ácido octanosulfónico, ácido nonanosulfónico, ácido decanosulfónico, ácido isopropanosulfónico, ácido terbutanosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido ortotoluensulfónico, ácido dodecilbenceno sulfónico, ácido metilbenceno sulfónico, ácido terbutil sulfónico, ácido propilbenceno sulfónico, ácido metilbenceno sulfónico, ácido etilbenceno sulfónico, ácido butilbenceno sulfónico, ácido pentilbenceno sulfónico, ácido hexilbenceno sulfónico, ácido heptilbenceno sulfónico, ácido octilbenceno sulfónico, ácido nonilbenceno sulfónico, ácido decabenceno sulfónico, ácido undecabenceno sulfónico, ácido trifluorometasulfónico, ácido 10-camforsulfónico, ácido metasulfónico, ácido xilensulfónico, alcohol metílico, alcohol etílico anhidro, alcohol isopropílico, alcohol isobutílico, alcohol Laurico, alcohol Laurico etoxilado alcohol terbutílico, pentanol, hexanol, heptanol, octanol o mezclas de los mismos

25

- b) Agregar latex vegetal al medio catalítico, la concentración del medio catalítico debe estar entre el 2-100%.

30

2. Proceso de síntesis catalítica *insitu* de elastómeros de látex vegetal utilizando ácidos sulfónicos y/o alcoholes según reivindicación 1 CARACTERIZADO porque el latex vegetal se obtiene de los generos Heveas, Manihot, Castilleja, Ficus o Landolphia.

Resumen

- Proceso de síntesis catalítica *insitu* de elastómeros de látex vegetal utilizando ácidos sulfónicos y/o alcoholes que permite remplazar el uso de amoníaco en la industria del caucho al usar medio catalíticos tales como ácido 2-antracensulfónico, ácido p-metilbencensulfónico, ácido 4-amino-2,3-diclorobencen sulfónico, ácido bencensulfónico, ácido 1-fenantren sulfónico, ácido fenolsulfónico, ácido etanosulfónico, ácido propanosulfónico, ácido butanosulfónico, ácido pentanosulfónico, ácido hexanosulfónico, ácido heptanosulfónico, ácido octanosulfónico, ácido nonanosulfónico, ácido decanosulfónico entre otros.