

1 86 80 1



86801

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

a favor de

SOCIETE AUXILIAIRE DE L'INSTITUT FRANCAIS DU CAOUTCHOUC -
de nacionalidad francesa - domiciliada en PARIS, 42, Rue
Scheffer,

por:

" Procedimiento para el refuerzo directo de mezclas de la-
tex gelificables ".

-----:OOO:-----

M e m o r i a D e s c r i p t i v a

La presente invención se refiere a un procedi-
miento de refuerzo directo del latex, que mejora las pro-
piedades de los artículos de caucho fabricados a partir

21 ENE



186801

de mezclas de latex.

5 El procedimiento objeto de esta patente consiste en incorporar a las megalas de latex, preparadas de manera que puedan ser gelificadas, agentes especiales de refuerzo, del tipo de resinas sintéticas de diversas categorías, preparadas a su vez de manera que sea posible su incorporación, que no dificulten la gelificación de las mezclas de latex y que mejoren las propiedades de los artículos acabados.

10 La noción de refuerzo apareció al comprobar que la adición de ciertas cargas al caucho por el tratamiento habitual de malaxado, permitía mejorar ciertas características mecánicas de las mezclas vulcanizadas. De esta manera llegó a hacer la distinción entre las cargas inertes, que no influyen más que sobre propiedades tales como la dureza o el modulo, y las cargas verdaderamente reforzantes para cuya valoración se toma como característica el aumento de la resistencia a la tracción, teniendo en cuenta que la mezcla debe conservar, al menos dentro de ciertos límites, la elasticidad propia del caucho.

15 Así mismo, se ha ensayado introducir cargas en el latex, con objeto de asegurar su perfecta dispersión, coagulando luego la mezcla y trabajándola en un malaxador. Sin el malaxado, no se pone de manifiesto el poder reforzante de estas cargas; el carbón-black por ejemplo, agente reforzante por excelencia del caucho, no tiene prácticamente ningún poder reforzante en un objeto preparado directamente a partir de latex. Por otra parte hay que tener en cuenta que el reforzamiento del caucho malaxado no hace más que restablecer, en el caso del caucho natural, las propiedades originales de este material, puesto que se pueden pre-

186801



parar, a partir del latex, vulcanizados sin carga cuya resistencia a la tracción es equivalente a la de las más resistentes mezclas de caucho malaxado con carga de carbón-black.

5 Se han efectuado numerosas tentativas para obtener un reforzamiento directo del latex, es decir el mejoramiento de las propiedades intrínsecas, añadiendo a una mezcla de latex un producto o una composición de características reforzantes, obteniéndose el artículo final de
10 propiedades mejoradas sin que en ninguna fase de su fabricación se recurra a la mezcla en malaxador.

Puede citarse como ejemplo el trabajo de van Rossem sobre las mezclas de latex y de arcilla coloidal. Este autor ha demostrado que la arcilla coloidal provoca
15 una tensión de la mezcla, caracterizada por un aumento del módulo, pero que la resistencia a la rotura no queda modificada y que no hay por lo tanto reforzamiento en el propio sentido de la palabra. (Ver Rev. Gén. Caout. 19,
255, 1942).

20 Se han efectuado también numerosos ensayos en vistas a obtener el mejoramiento deseado por incorporación de resinas en el latex o por formación de estas resinas en el seno del latex. Una publicación de Twiss, Neale et Hale (Rev. Gén. Caout, 18, 134, 1941) ha puesto el punto
25 final a la cuestión y llega a la conclusión de que ninguna de las experiencias efectuadas hasta entonces ha permitido encontrar una solución satisfactoria al problema. Como simple información, ya que no se trata de latex, puede mencionarse que se ha propuesto así mismo incorporar al caucho
30 resinas bajo distintas formas, condensadas por completo o parcialmente, correspondiendo las mezclas así obtenidas mas



1 86 80 1

bien a masas plásticas nuevas que a un caucho reforzado (véase por ejemplo Naunton et Siddle, India Rubber Journal, 12, 535 y 561, 1931 o también el artículo de British Plastics, 11, 398, 1940).

5 Más recientemente, se han empleado como oclas en la industria del caucho mezclas de soluciones o dispersiones de distintas resinas termoendurecibles con una cierta proporción de latex, pero se trata únicamente de obtener un agente de encolado (ver por ejemplo la patente francesa
10 804.128 de la Du Pont Rayon Co.).

Según la presente invención se ha encontrado que, regulando de manera racional las condiciones de preparación y el grado de condensación o de adición de las resinas sintéticas, obtenidas por condensación o adición polimerizante, o por las dos a la vez, añadiendo estos productos, preferiblemente en forma soluble en agua, a mezclas de latex preparadas de manera que puedan ser gelificadas y provocando simultáneamente por una parte la gelificación del latex, el secado del gel, y la vulcanización, y por otra parte el
15 desarrollo de la condensación de la resina, era posible obtener un reforzamiento considerable del latex, presentando las mezclas vulcanizadas así preparadas valores de resistencia a la tracción nunca alcanzados hasta ahora, al mismo tiempo que conservan una notable elasticidad. Paralela-
20 mente, las otras propiedades mecánicas, tales como la resistencia a la abrasión o resistencia al desgarramiento, resultan muy mejoradas y la resistencia al envejecimiento es excelente. La resistencia a los disolventes queda también mejorada. Además es evidente que variando las proporciones
25 entre la resina y el latex puede influirse a voluntad sobre ciertas características como la dureza y el modulo. Según
30



la naturaleza, la proporción y el grado de condensación o de adición de la resina empleada, existe la posibilidad de reforzar las mezclas de latex influyendo más particularmente sobre una u otra de las características del vulcanizado final.

5

Se entiende por mezclas de latex las dispersiones acuosas, naturales o artificiales, estabilizadas o no, con contenidos variables de materia seca, de cauchos naturales o artificiales o de productos similares, a las que se ha añadido o no los ingredientes normalmente utilizados en la industria del latex.

10

Se entiende por gelificación de una mezcla de latex la transformación sin sineresis de una mezcla de latex líquido en una masa sólida más o menos elástica o gel, por la acción del calor, del tiempo, de agentes químicos, etc., yendo acompañado este fenómeno durante el secado por una separación más o menos rápida de la fase acuosa, con contracción homotética del gel. El artículo obtenido por vía de gelificación puede elaborarse por moldeo, inmersión, impregnación, hilado o cualquier otro procedimiento conocido. Como información y a título de ejemplos, debe recordarse que gelifican en las condiciones anteriores, las mezclas de latex natural que contienen óxido de cinc y sales amoniacales, las mezclas de latex natural que contienen nitroparafinas, las mezclas de latex natural degradado por acción enzimática y que contienen óxido de cinc, las mezclas de latex artificiales como los del tipo Neopreno (polimeros de clorobutadieno) que contienen fluosilicato de sodio o ácido bórico, o del tipo Buna S (copolimeros de butadieno y de estiroleno) que contienen sales amoniacales o ésteres polivinílicos; gelifican igualmente como se ha dicho antes,

15

20

25

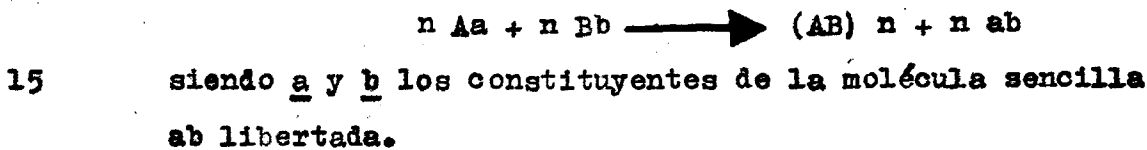
30

186801

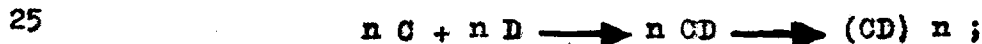


las mezclas de latex tratadas por ciertas resinas sintéticas reforzantes descritas en la presente patente.

5 Se entiende por resinas sintéticas obtenidas por condensación polimerizante, los polimeros obtenidos, en presencia o no de catalizadores conocidos, por reacción de dos o más cuerpos que se combinan con liberación de moléculas sencillas, tales como agua, alcohol, hidracido, cloruro de sodio (véase a este respecto C. Ellis, The Chemistry of Synthetic Resins, tomo I, p. 53), pudiendo ser 10 estos polimeros de estructura bidimensional o tridimensional. Se puede representar de manera esquemática la reacción por la fórmula siguiente, en el caso de dos cuerpos representados respectivamente por Aa y Bb:



Se entiende por resinas sintéticas obtenidas por adición polimerizante los polimeros obtenidos, en presencia o no de catalizadores conocidos, por reacción de 20 dos o más cuerpos que se combinan en dos fases, siendo la primera la adición de estos cuerpos con una nueva disposición de sus átomos, y la segunda la polimerización del producto de adición así formado. Se puede representar esquemáticamente la reacción por la siguiente formula:



la estructura de estos compuestos es generalmente bidimensional pero también puede ser tridimensional, especialmente si uno de los constituyentes se presta a la condensación.

30 Corresponden a estas definiciones, a título descriptivo y no restrictivo, las resinas sintéticas, solas, mezcladas o mixtas, de las clases: fenol-aldehido, ureido-

186801

21 ENE



aldehido, amino-aldehido, proteido-aldehido y poliuretanos.

El empleo de estas resinas en el procedimiento objeto de la presente invención responde a las características siguientes:

5 - no se coagulan, y no hacen flocular las mezclas de latex cuando se incorporan a ellas;

 - se mezclan fácilmente con las mezclas de latex formando un medio homogéneo;

10 - no dificultan el proceso de gelificación empleado;

 - originan, durante las operaciones ulteriores de tratamiento de las mezclas de latex, una estructura tal del producto resultante que éste presenta un reforzamiento notable respecto a los productos que no las contienen.

15 Convendrá, antes de describir algunos ejemplos particulares de aplicación del procedimiento de la invención y de los resultados obtenidos, dar todavía algunas indicaciones generales tomando como ejemplo para base de examen, el caso de reforzamiento por las resinas fenol-aldehido de mezclas de latex gelificables.

20 Se pueden emplear por ejemplo, polifenoles en los que las funciones fenol estén en posición meta la una respecto a la otra, y formaldehido en forma monomera o polimera. La resina se puede preparar enteramente sin situar
25 introduciendo directamente en la mezcla de latex los elementos constitutivos de esta resina y el catalizador, el cual puede ser amoníaco, sosa, potasa, un carbonato alcalino, óxido de cinc, una amina, o cualquier otro producto conocido para actuar como catalizador. La resina también
30 se puede preparar a parte, hasta un estado determinado de condensación, y una vez introducida en la mezcla de latex,



186801

la condensación se prosigue en el curso de los tratamientos
ulteriores hasta alcanzar la fase definitiva deseada. Se
puede variar el estado de la fase definitiva variando la
relación molecular de los constituyentes, las condiciones
de duración y de calor, la naturaleza del catalizador, o
cualquier otro factor que intervenga en la formación de la
resina. En general, si la relación molecular aldehido-
polifenol es superior a 1, se obtienen para valores cre-
cientes de esta relación, permaneciendo invariables las de-
más condiciones, productos cada vez más duros, de modulo
creciente y de elasticidad, resistencia a la rotura, al
desgarramiento o a la abrasión, decrecientes; si la rela-
ción molecular aldehido-polifenol es inferior a 1, se ob-
serva, para valores decrecientes de esta relación, perma-
neciendo invariables las demás condiciones, que el valor
de las propiedades mecánicas, pasa en general por un máxi-
mo (cerca de 0,9 en el caso del formaldehido y de la resor-
cina), siendo el conjunto de estas cualidades de gran re-
sistencia a la tracción y al desgarramiento, gran elasti-
cidad, débil remanencia y dureza conveniente, netamente
superior a lo conocido actualmente.

Debe hacerse notar también, que durante el se-
cado y la vulcanización, la condensación de la resina ori-
gina una coloración variable, que puede ser, por ejemplo,
amarilla para la floroglucina y el formaldehido, marron
amarillo para resorcina y glioxal, o también puede variar
del negro al ocre para resorcina y formaldehido cuando se
hace variar la relación molecular de estos constituyentes.
El procedimiento une, pues, a sus ventajas, la posibilidad
de obtener directamente artículos coloreados.

Por último, es interesante hacer resaltar que la



186801

densidad de los vulcanizados obtenidos a partir de latex naturales, resinas e ingredientes de vulcanización, es en la mayoría de los casos inferior a 1.

5 Los ejemplos siguientes exponen diversas modalidades de la invención y las posibilidades que ésta ofrece en cuanto al mejoramiento del conjunto de las propiedades o de propiedades particulares.

10 EJEMPLO 1.— Se prepara en un molino de bolas una fina dispersión de la siguiente mezcla A, (en todos los ejemplos las partes se indican en peso).

- A { - 300 partes de óxido de cinc.
- 200 " de azufre.
- 100 " de acelerador rápido 1505 (di-
- til-dithiocarbamato de cinc).
- 32 " de Dispergina CB solución.
- 145 " de goma tragacanto al 4 %.
- 890 " de agua destilada.

15 Se prepara igualmente en el momento del empleo, por simple dispersión en el mortero o algunas horas en el
20 molino, una mezcla B.

- B { - 99 partes de agua destilada.
- 1 " de Dispergina CB solución.
- 50 " de trioximetileno pulverizado.
- 50 " de resorcina.

25 se toman 10 partes de A, 12 partes de B y 0'9 partes de sosa al 15%. se mezcla íntimamente y se vierte agitando con suavidad sobre 100 partes de latex de caucho natural concentrado al 60% y estabilizado por 0'7% de amoniac. La mezcla así obtenida se vuelve termosensible por
30 la resina que se forma en su seno. Se vierte en un molde, se gelifica calentando durante 5 minutos en agua a 70° C.,



186801

se desmoldea, se seca a temperatura inferior a 40° C y se vulcaniza durante una hora en aire caliente a 100-105° C. Este vulcanizado presenta respecto a una mezcla testigo sin refuerzo, un aumento en la dureza, en el modulo y en la resistencia a la abrasión (véase la tabla I).

5

EJEMPLO 2 - Se prepara una mezcla G:

G

10

- 10 partes de resorcina.
- 10 partes de solución de aldehído fórmico comercial.
- solución de sosa normal: cantidad necesaria para la catalisis.

Se deja que se verifique la reacción de condensación durante 1 a 6 horas, refrigerando de manera que la temperatura del medio que reacciona, se mantenga entre 20 y 30° C.

15

Se toman 10 partes de G, que se mezclan con 10 partes de A, se vierte el conjunto, mezclando íntimamente, sobre 100 partes de latex de caucho natural concentrado al 60% estabilizado por 0.7% de amoniaco y se hace termosensible en presencia de óxido de cinc por degradación bioquímica. La gelificación en molde tiene lugar calentando en agua a 70° C., durante 10 minutos. Se seca en aire acondicionado a una temperatura inferior a 40° C., y se vulcaniza en aire caliente a una temperatura de 100-105°C.

20

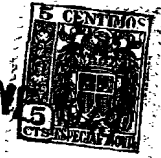
El vulcanizado obtenido presenta el conjunto de sus propiedades notablemente mejoradas (véase tabla I).

25

EJEMPLO 3 - si en el caso del ejemplo 2 se aumenta la proporción relativa de A respecto a G, por ejemplo tomando 15 partes de A por 10 partes de G, se obtiene un vulcanizado que conserva las propiedades generales excelentes, y en el que la dureza y el modulo quedan aumen-

30

21 EN



186801

tados (ver tabla 1).

EJEMPLO 4 - Si en el caso del ejemplo 2, se disminuye la proporción de azufre de la mezcla A (por ejemplo 100 partes en lugar de 200 partes) y se aumenta la proporción de resorcina de la mezcla C, (por ejemplo 12 partes en lugar de 10 partes) se obtiene un vulcanizado cuya resistencia al desgarramiento esta considerablemente aumentada (ver tabla 1).

5

10

EJEMPLO 5 - Se prepara la mezcla D siguiente:

- D {
- 10 partes de floroglucina.
 - 8 partes de solución de formaldehido comercial.
 - 5 partes de sosa normal.

15

Se deja que se efectue la condensación durante 10 a 30 minutos a 30°C y se separan 15 partes que se añaden agitando a 10 partes de A; la mezcla obtenida se vierte, homogeneizando, sobre 100 partes de latex de caucho natural a 60% degradado bioquímicamente y estabilizado por 0.7% de amoniaco. Se gelifica en molde 10 minutos a 70°C en agua, por ejemplo, se desmoldea, se seca en aire acondicionado a temperatura menor de 40°C y se vulcaniza en aire caliente 1 hora a 100-105°C. La mezcla es de color ocre amarillo y presenta propiedades generales mejoradas (ver tabla 1).

20

25

EJEMPLO 6 - Se prepara la mezcla E siguiente:

- E {
- 18 partes de urea.
 - 1.4 " de hexametilentetramina.
 - 50 " de solución de formaldehido comercial.
 - 0.2 " de ácido citrico.

30

21 EN



5

Se lleva a la ebullición 3 minutos en refrigerante a reflujo. Se enfria el jarebe de resina urea-formaldehido. Se separan 10 partes de B, que se mezclan con 10 partes de A, se añade el conjunto a 100 partes de latex de caucho natural a 60%, estabilizado con 0.7% de amoniaco; este latex puede haber sido tratado en vistas a una gelificación, sin que esto sea indispensable, pues la resina hace al latex gelificable.

10

Se gelifica en molde, 10 minutos a 70°C en agua, se desmoldea, se seca en aire acondicionado a temperatura menor de 40°C, se vulcaniza 1 hora en aire caliente a 100-105°C. Las propiedades generales del vulcanizado quedan mejoradas, principalmente su resistencia al desgarramiento (ver tabla 1).

15

EJEMPLO 7 - A 15 partes de C, se añaden 12 partes de una dispersión al 33% de óxido de cinc, 5 partes de una dispersión al 40% de azufre y 12 partes de una dispersión al 33% de etilfenildithiocarbamato de cinc. se añade la mezcla así obtenida a 250 partes de latex de GRS III que se ha estabilizado previamente por 10 partes de caseína amoniacal al 20% y sufriendo una digestión de 48 horas.

20

La mezcla es termosensible y se espesa. Se puede dejar que se efectue la gelificación a la temperatura ordinaria. Al cabo de 24 horas la mezcla en placa delgada es consistente. Se seca en aire acondicionado a temperatura menor de 40°C. Se conservan las propiedades generales de la mezcla sin resina, pero la resistencia a la rotura queda considerablemente aumentada después de vulcanizar en aire caliente 1 hora a 100-105°C.

25

30

A título de comparación, se han indicado en la tabla 1, las propiedades mecánicas de una mezcla, reforzada

186801

186801

21E



con negro MPC, preparada a partir de caucho malaxado (mez-
cla 1), y las de una mezcla obtenida a partir de latex por
gelificación y que no contiene resina reforzante (mezcla 2).

La mezcla 1 tiene la composición siguiente:

5	Caucho (hoja ahumada)	100
	Oxido de cinc	6
	Acido estearico	3
	Azufre	2'85
	Pine Tar	2
10	Fenil-beta-naftálamina	1
	Mercaptobenzothiazol.	0'75
	Negro M P C	40

Se vulcaniza en prensa 60 minutos a 143± C.

La mezcla 2 se obtiene añadiendo 10 partes de A
a 100 partes de latex de caucho natural a 60% degradado bio-
quimicamente y estabilizado por 0'7% de amoniaco.

-----: N O T A :-----

20 Se reivindica como objeto de esta patente:

1.- Procedimiento para el refuerzo directo de
mezclas de latex gelificables que mejora las propiedades de
los artículos de caucho fabricados directamente a partir de
mezclas de latex gelificables, caracterizado por añadir a
25 las mezclas de latex gelificables, resinas sintéticas ob-
tenidas por condensación polimerizante o por adición poli-
merizante y provocar simultaneamente, por una parte, la ge-
lificación del latex, el secado del gel y la vulcanización,
y por otra parte, el desarrollo de la condensación de la re-
30 sina.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-

186801

21 ENE



racterizado por que la resina se obtiene "in situ" en las mezclas de latex.

5 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la resina se añade a las mezclas de latex en forma soluble en agua.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por añadir a las mezclas de latex resinas de las clases: fenol-aldehído, ureido-aldehído, amino-aldehído, proteido-aldehído o poliuretanos.

10 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por emplear polifenoles en los que las funciones fenol están en posición meta la una respecto a la otra, y el formaldehído en forma monomera o polimera.

15 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por emplear formaldehído y resorcina.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que el formaldehído y la resorcina se emplean en una relación molecular de cerca de 0'9.

20 8.- Procedimiento para el refuerzo directo de mezclas de latex gelificables.

Esta memoria consta de catorce páginas, escritas por una sola cara.

BARCELONA, 21 ENE 1949

P.A.

JOSÉ M. SOLIBAR

186801

21 EN



T A B L A I.

	Mezcla I	Mezcla II	E J E M P L O S					
			1	2	3	4	5	6
Color	negro	blanco amari- lento	marron rojo	negro azulado	gris azul	negro	ocre amari- llo	blanco amari- lento
Densidad	1,16	0,96	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Dureza shore	62	40	72	62	75	62	60	55
Modulo 300 % kg/cm ²	84	15	90	60	105	-	55	35
Modulo 400 % kg/cm ²	-	25	120	100	150	-	90	60
Carga a la rotu- ra kg/cm ²	310	330	325	450	375	315	-	335
Alargamiento a la rotura	600	750	700	750	650	675	-	750
Desgarramiento (sobre probeta A. S.T.M.) kg/cm	62	30	-	80	50	100	-	62
% Deformación per- manente después del alargamiento 400% - 24 h.	40	< 4	-	< 4	-	-	-	< 4
% Deformación per- manente después del alargamiento 400% - 96 h.	50	< 7,5	-	< 7,5	-	-	-	< 7,5
Abrasión (máqui- na du Pont papel Nº 80) cm ³ /CV/h.	400	800	390	350	-	-	-	-

P. A.

 JOSÉ M. BOLIBAR
 F. P.