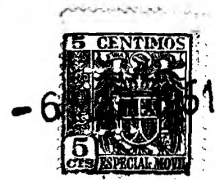


196875



196875

**BUENA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**
MAR 1951

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCIÓN
en
ESPAÑA
por **VEINTE** años

a nombre de **DUNLOP RUBBER COMPANY LIMITED**, entidad británica, establecida en 1 Albany Street, Londres, Inglaterra, por:

**"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE
ARTICULOS DE CAUCHO".**

- 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -

Este invento se refiere a mejoras en la fabricación de artículos de caucho partiendo de latex.

Al hacer artículos de caucho a partir de latex, el latex se mezcla con un agente de gelifi-



196875

cación y con agentes vulcanizadores, que incluyen azufre y un acelerador de la vulcanización, y después de dar forma al latex, por ejemplo, por inmersión, extensión, extrusión o espumación y vertiendo la espuma en moldes, se efectúan la gelificación y la vulcanización. En general se usan ultra-aceleradores, por ejemplo, alcoholantatos metálicos o sales de ácido ditiocarbámico N-sustituido en el cual los sustituyentes son radicales de hidrocarburos. Tales ultra-aceleradores permiten que la vulcanización se efectúe a una temperatura de 100°C o menor y entonces pueden usarse vapor de agua o agua caliente como agente de calentamiento. Después de que han sido añadidos el azufre y los aceleradores, se deja con frecuencia que el latex madure antes de añadir los agentes gelificadores, es decir que se deja durante varias horas, en cuyo tiempo ocurre un cambio de naturaleza indeterminada por el cual la vulcanización tendrá lugar con más rapidez cuando el latex es luego calentado a temperatura de vulcanización.

Los aceleradores difieren, no sólo en el grado en el cual aceleran la vulcanización, sino en factores tales como su estabilidad y su capacidad de espesar el latex o de causar la floculación; a veces se usan mezclas de dos aceleradores, añadiéndose los dos al mismo tiempo o en fases diferentes del proceso en cantidades tales que cada uno de ellos ejerce un efecto acelerador sobre la vulcanización; así, es posible reducir al mínimo los cambios desventajosos en la mezcla, tales como, por



196875

ejemplo, espesamiento, floculación, o vulcanización prematura, uno o más de los cuales podrían ocurrir si, en lugar de mezclar dos aceleradores debidamente seleccionados, se añadiera una cantidad mayor de uno de ellos.

5 Se ha propuesto usar como acelerador de la vulcanización para latex de caucho isopropil xantato sódico conjuntamente con dietil ditiocarbamato dietilamónico o dietil ditiocarbamato sódico, siendo las proporciones específicamente mencionadas cantidades iguales de isopropil xantato sódico y dietil ditiocarbamato sódico, o
10 dos partes en peso de isopropil xantato sódico por cada tres partes en peso de dietil ditiocarbamato dietilamónico. Esta gran proporción de xantato en el acelerador origina un espesamiento objeccionable del latex.

15 Se ha descubierto ahora que puede obtenerse una rápida vulcanización usando un ditiocarbamato como acelerador sin causar una magnitud indeseable de espesamiento incorporando un alcohol xantato metálico al latex durante su preparación, en una cantidad que va desde 1%
20 a 20% en peso del ditiocarbamato.

 La proporción de xantato con el latex que es eficaz para reducir materialmente el tiempo de vulcanización es considerablemente menor que la usada hasta ahora y es insuficiente por sí misma para efectuar la
25 vulcanización con una rapidez industrialmente útil, pero da como resultado un aumento considerable en la rapidez a la cual el ditiocarbamato vulcaniza un latex prepara-

- 6 MAR 1951



196875

do dado. Así se obtiene la ventaja de acelerar el proceso de vulcanización sin una magnitud indeseable de espesamiento del latex.

5 Se ha descubierto también que la presencia del xantato permite que el tiempo de maduración se reduzca considerablemente e incluso que sea eliminado. A causa del efecto activador del xantato es posible reducir el tiempo necesario para la plena vulcanización de artículos blandos de caucho vulcanizado producidos directamente a partir de 10 latex de caucho, es decir, el tiempo necesario para hacer que la mayoría del azufre se combine con el caucho, o para modificar la composición de la mezcla de latex de modo que, con el mismo tiempo de vulcanización, se obtiene un producto superior. En particular, el latex puede mezclarse con una 15 cantidad menor de azufre y, a igualdad de las otras variables, puede obtenerse un artículo con un mayor alargamiento a la ruptura y, también, con mejores propiedades de resistencia al envejecimiento.

20 De acuerdo con el presente invento, por consiguiente, un procedimiento para la producción de artículos de caucho comprende mezclar un latex de caucho con azufre, un acelerador de la vulcanización que comprende una sal de un ácido ditiocarbámico N-sustituido y 1 parte 25 a 20 partes en peso de una sal de un alcohol xantato por cada 100 partes en peso del ditiocarbamato, añadir un agente de gelificación al latex compuesto, dar forma y

196875



gelificar el latex compuesto y, después, vulcanizar el caucho.

Con preferencia, se usa una sal metálica de un ácido ditiocarbámico N-sustituido que sea insoluble en agua, ya que entonces no se pierde cantidad apreciable de ella en la porción acuosa del latex de caucho y, también, ya que cualquier espesamiento del latex debido al ditiocarbamato se reduce entonces al mínimo o se evita. El acelerador puede ser también una mezcla de un ditiocarbamato y otro acelerador (así como el xantato), por ejemplo, un tiazol, tal como mercaptobenzotiazol.

Con preferencia, se usan como activadores sales de xantatos alcohólicos que sean acuosolubles, en particular las sales de metal alcalino y de amonio, por ejemplo, isopropilxantato sódico o isopropil xantato potásico, ya que no requieren dispersión en agua antes de la adición al latex y determinan menos espesamiento del latex que los xantatos insolubles en agua; sin embargo, pueden usarse también xantatos que sean insolubles en agua, por ejemplo, isopropil xantato de cinc.

Los ditiocarbamatos acuoinsolubles que pueden usarse incluyen las sales de cinc, por ejemplo, pentametilen-ditiocarbamato de cinc, fenilmetil ditiocarbamato de cinc y lupetidín-ditiocarbamato de cinc (denominado también lupetidín-carbotionolato de cinc); puede usarse también dietil ditiocarbamato de selenio. Aunque se prefieren los ditiocarbamatos insolubles en agua,



196875

pueden emplearse ditiocarbamatos solubles en agua, por ejemplo, pentametilen-ditiocarbamato sódico, dimetil ditiocarbamato sódico y dibutil ditiocarbamato sódico.

5 Un latex de caucho compuesto particularmente adecuado para su uso en este invento es uno que contenga 40 a 65% en peso de sólidos de caucho y, por cada 100 partes en peso de caucho, 1,5 a 3,5 partes en peso de azufre, 0,25 a 10 partes en peso de óxido de cinc, 0,5 a 2 partes en peso de acelerador que incluye ditiocarbamato
10 y una cantidad de una sal de un alcohol xantato correspondiente a 5% a 20% en peso del ditiocarbamato en el acelerador. Si el acelerador o el activador es soluble en agua, puede añadirse al latex durante su preparación como solución acuosa o, si es insoluble, como dispersión acuosa.

15 En un método de hacer hojas de caucho de acuerdo con el invento, un latex de caucho se mezcla con dispersiones acuosas de azufre y de óxido de cinc, respectivamente. Se añade luego una dispersión acuosa de un acelerador de ditiocarbamato insoluble en agua, por ejemplo, dietil ditiocarbamato de cinc, y también una solución acuosa de isopropil xantato sódico, correspondiendo
20 la cantidad del xantato a aproximadamente 10% en peso del dietil ditiocarbamato de cinc. El latex compuesto como se ha dicho se agita para dispersar los sólidos uniformemente y luego se añade silicofluoruro sódico como agente
25 de gelificación en forma de una dispersión acuosa que contiene de 0,25 a 5 partes de silicofluoruro sódico por

NO LA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



196875

5 cada 100 partes de caucho en el latex. El latex compuesto se vierte en un molde de poca altura mientras es todavía móvil y se deja gelificar y la hoja de caucho compuesto gelificado se vulcaniza después por medio de vapor de agua o agua caliente, y luego se seca.

10 El invento puede aplicarse a la producción de artículos de caucho de cualquier clase, a partir de latex de caucho, pero es especialmente útil en la producción de hojas de caucho blando vulcanizado, artículos hechos por inmersión y, especialmente, de artículos de caucho esponjoso.

Los ejemplos siguientes ilustran el invento, siendo todas las partes en peso.

Ejemplo 1.

15 200 partes en peso de un latex de caucho natural concentrado que contiene 120 partes de caucho se mezclaron con 14,4 partes de una dispersión de azufre en agua que contiene 25% de azufre y 14,4 partes de una dispersión acuosa de óxido de cinc que contiene 25% de
20 óxido de cinc; la mezcla se agitó durante 15 minutos a 20°C para asegurar la mezcla apropiada y se añadieron luego 4,32 partes de una dispersión acuosa al 25% de dietil ditiocarbamato de cinc y también 0,48 partes de una solución acuosa al 25% de isopropil xantato sódico y la
25 mezcla se agitó de nuevo durante 15 minutos y se diluyó con 15 partes de agua destilada. La mezcla se enfrió a 16°C y se añadieron 8 partes de una dispersión acuosa al

196875

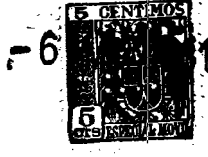


10% de silicofluoruro sódico. Después de agitación del latex compuesto durante un corto tiempo, se llenaron con el latex varios moldes de poca altura, convirtiendo así el latex en hojas de 2 mm. de grueso; los moldes llenos se dejaron a un lado durante 90 minutos a la temperatura ambiente para permitir la gelificación del latex.

Las hojas de caucho gelificado húmedo se sacaron de los moldes y se vulcanizaron por calentamiento en agua hirviendo durante varios periodos y luego se enfriaron rápidamente por inmersión en un gran volumen de agua fría para impedir la vulcanización ulterior; las hojas de caucho se cortaron luego en trozos de tamaño adecuado para su ensayo y se secaron a la temperatura ambiente.

La fijación permanente de las muestras vulcanizadas durante varios periodos de tiempo a 100°C se determinó estirando cada una bajo una carga de 1000 grs. durante 30 minutos, suprimiendo la carga y dejando que los trozos recuperaran durante una hora a 20°C antes de medir la alteración en longitud. La muestra que dió la mínima fijación permanente determinada como se ha dicho, se había vulcanizado durante 3 minutos.

Se hicieron trozos de ensayo en forma similar a partir de una mezcla de latex de caucho de la misma composición salvo en que contenía 4,8 partes de una dispersión al 25% de dietil ditio-carbamato de cinc en lugar de la mezcla de ditio-carbamato y xantato. La duración de la vulcanización a 100°C de la muestra que dió la mínima



196875

fijación permanente, como antes se ha dicho, fué de 15 minutos.

Se verá comparando los resultados anteriores que el gel que contiene el xantato se vulcanizó similarmente en 1/5 del tiempo requerido para vulcanizar un gel que contenía el ditiocarbamato sin ningún xantato.

Ejemplo 2

Usando el proceso descrito en el ejemplo anterior, se prepararon hojas de caucho a partir de un latex de caucho compuesto que contenía 0,1% de isopropil xantato de cinc en lugar del isopropil xantato sódico, pero por lo demás de la misma composición, añadiéndose la sal de cinc como dispersión acuosa. El tiempo de vulcanización a 100°C fué de 3 minutos.

La comparación con los ensayos de control del Ejemplo 1 muestra que la mezcla que contiene el isopropil xantato de cinc se vulcanizó en 1/5 del tiempo requerido para la vulcanización con distil ditiocarbamato de cinc solo.

Ejemplo 3

Usando el método del Ejemplo 1, se hizo una mezcla de latex de caucho (que contenía 60% de sólidos de caucho), con la siguiente composición equivalente en sólidos secos:

25



961

196875

	Caucho	100 partes
	Azufre	3 "
	Dietyl ditiocarbamato de cinc	0,60 "
	Mercaptobenzotiazol.	0,80 "
5	Isopropil xantato sódico	0,10 "
	Oxido de cinc	3 "

Hojas hechas de esta mezcla se gelificaron y vulcanizaron en agua hirviendo durante varios periodos de tiempo y el tiempo de vulcanización se midió como en el Ejemplo 1 y resultó ser de 1 1/2 minutos.

Se hizo una mezcla similar en la cual se omitió el isopropil xantato sódico siendo el resto del acelerador como antes, y se vulcanizaron hojas de esta mezcla en agua caliente a 100°C; el tiempo de vulcanización se midió como antes y resultó ser de 3 minutos.

El isopropil xantato sódico fué así eficaz para aumentar la rapidez de la vulcanización, incluso de un acelerador rápido mixto, tal como el dietyl ditiocarbamato de cinc y mercaptobenzotiazol.

Se hizo una tercera mezcla de la citada composición, pero sin el alcohol xantato, y la mezcla se dejó madurar a 20°C durante 28 horas antes de añadir el silicofluoruro de sodio, dar forma, gelificar y vulcanizar. La duración de la vulcanización de la composición madurada determinada como antes fué de 1 1/2 minutos.

La inclusión de isopropil xantato sódico



1951

196875

- O - N O T A - O -

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

- 5 1º. - Un procedimiento para la producción de artículos de caucho, que comprende mezclar un latex de caucho con azufre, un acelerador de la vulcanización que incluye una sal de un ácido ditiocarbámico N-sustituido y 1 parte a 20 partes en peso de una sal de un alcohol xantato por cada 100 partes en peso del ditiocarbamato, añadir un agente de gelificación al latex preparado, dar forma y gelificar el latex compuesto, y vulcanizar luego el caucho.
- 10
- 2º. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1, en el cual la sal del ácido ditiocarbámico N-sustituido es insoluble en agua.
- 15
- 3º. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1, en el cual la sal del ácido ditiocarbámico N-sustituido es una sal de cinc.
- 20
- 4º. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 3, en el cual la sal del alcohol xantato es una sal de metal alcalino o de amonio.
- 25
- 5º. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 4 en el cual el latex de caucho compuesto contiene 40% a 65% en peso de sólido

196815



5 dos y, por cada 100 partes en peso de caucho, 1.5 a 3.5 partes en peso de azufre, 0.25 a 10 partes en peso de óxido de cinc, 0.5 a 2 partes en peso de acelerador, que incluye ditio-carbomato, y 5% a 20% de una sal de un alcohol xantato referido al peso del ditio-carbomato en el acelerador.

10 6º. - Un procedimiento para la producción de artículos de caucho que comprende mezclar un latex de caucho con un acelerador de la vulcanización que comprende una sal metálica de un ácido ditio-carbónico N-sustituido y, como activador para el mismo, un alcohol xantato metálico, en esencia como se ha descrito en esta Memoria con referencia a cualquiera de los ejemplos 1 a 4.

15 7º. - Un procedimiento para la producción de artículos de caucho.

tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de trece hojas escritas por una sola cara.

Madrid,

6 MAR. 1951

P. A.

Alberto de Eizaburu
Por Poder

DG/.