

197715

197715



MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

MAY 1951

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

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

«UN PROCEDIMIENTO DE PRODUCIR ARTICULOS DE
CAUCHO»

Este invento se refiere a la vulcanización de caucho,
especialmente en forma de látex.

Al hacer artículos de caucho de látex, éste se combina
con agentes gelizantes y vulcanizadores, que incluyen azufre y
un acelerador de vulcanización, y después de moldear la mezcla
de látex, por ejemplo, por sumersión, esparcimiento o expulsión
a presión o por formación de espuma y colocación de ésta en mol-
des, se efectúan la realización y la vulcanización. En general, se
usan ultra-aceleradores, por ejemplo, sales de ácidos ditiocarbó-



197715

nicos N sustituidos, lo cual hace posible realizar la vulcanización a temperatura de 100°C. o menos, empleando, por tanto, vapor o agua caliente como medio calentador.

5 Ahora se ha descubierto que la proporción de vulcanización de mezclas de látex de caucho que contienen ditiocarbamatos como aceleradores, puede aumentarse considerablemente incorporando a la mezcla una pequeña proporción de una amina.

10 Por tanto, según el presente invento, un procedimiento para producir artículos de caucho comprende: combinar látex de caucho con azufre, un acelerador de vulcanización que contiene una sal metálica de un ácido ditiocarbámico N sustituido y una pequeña proporción, a base del ditiocarbamato, de una amina; añadir un agente gelizante para la mezcla de látex, moldear y gelizar la mezcla y por último vulcanizar el caucho.

15 En esta memoria el término "amina" se usa sólo para abarcar las verdaderas aminas, y no los productos de adición de amoníaco, tales como la hexametileno-tetramina, que no es eficaz como activador.

20 La mezcla de látex de caucho puede combinarse con la misma amina o con una sustancia que al calor se descompone para dar una amina. La vulcanización en este último caso se realiza a la temperatura a que tiene lugar dicha descomposición, o a otra más alta.

25 Aminas adecuadas son las aminas alifáticas, por ejemplo, tetraetileno-pentamina, trietiltrimetilenotriamina, trietanolamina y dietilamina, guanidinas aril-sustituidas,



197715

5 por ejemplo, difenilguanidina simétrica y trifenilguanidina
simétrica; y aminas alicíclicas, por ejemplo, dicitclohexila-
mina y bencilciclohexilamina. También puede usarse una sustan-
cia que al calentarse en presencia de agua a temperatura de
10 menos de 120°C. se descomponga para dar una amina, por ejem-
plo, bencilidina-dipiperidina, que da piperidina que actúa como
activador. La amina puede ser sólida o líquida y puede aña-
dirse a la mezcla en solución acuosa o dispersión, según sus
características de solubilidad. Cantidades preferidas de la
10 amina varían entre 2% y 25% de peso del ditiocarbamato en el
acelerador.

15 Se prefiere usar como acelerador de la vulcani-
zación una sal metálica de un ácido ditiocarbámico N-sustituído,
que es insoluble en agua, porque entonces no se disuelve can-
tidad apreciable del mismo en la porción acuosa del látex de
caucho, y también porque se reduce al mínimo o se evita el es-
pesamiento del látex debido al ditiocarbamato. Ejemplos de es-
tos ditiocarbamatos son las sales de cinc del ácido ditiocarbá-
mico N-sustituído. Aunque se prefieren ditiocarbamatos insolu-
20 bles en agua, pueden emplearse los mismos solubles en ella, por
ejemplo sales amónicas o de metales alcalinos de ditiocarbamatos
N-sustituídos.

25 El ditiocarbamato especialmente adecuado es el
dietil-ditiocarbamato de cinc, que puede usarse solo o en mez-
cla con otro acelerador, por ejemplo, otro ditiocarbamato insolu-
lible en agua, como el pentametileno-ditiocarbamato de cinc,
fenilmetil-ditiocarbamato de cinc o lupetidino-ditiocarbamato
de cinc (también llamado lupetidino-carbotionolato de cinc), o



197715

un tiazol, por ejemplo, mercaptobenzotiazol; también puede usarse una mezcla de dietil-ditiocarbamato de cinc con dietil-ditiocarbamato de selenio. Ditiocarbamatos solubles en agua que pueden usarse son, por ejemplo, pentametileno-ditiocarbamato sódico, dimetil-ditiocarbamato sódico y dibutil-ditiocarbamato sódico.

Un látex de caucho combinado especialmente adecuado para el uso en este invento es el que se combina con azufre y óxido de cinc para dar un caucho vulcanizado blando, y que contiene, por cada 100 partes de peso de sólidos de caucho, de 0.3 a 2 partes de peso de un acelerador que consiste en una proporción importante de un ditiocarbamato o la contiene, y una cantidad de un activador correspondiente al 5-25% de peso del ditiocarbamato en el acelerador. Cantidades adecuadas de azufre y óxido de cinc a combinar con el látex son de 1.5 a 3.5 partes de peso y 0,25 a 10 partes de peso respectivamente por cada 100 partes de peso de los sólidos de caucho en el látex. Este puede contener de 45 a 70% de peso de sólidos de caucho.

En un método de fabricar hoja de caucho según el invento, un látex de caucho de mezcla con dispersiones acuosas de azufre y óxido de cinc respectivamente. Se añade luego una dispersión acuosa de un acelerador de ditiocarbamato insoluble en agua, por ejemplo, dietil-ditiocarbamato de cinc, así como una dispersión de una amina, por ejemplo, difenilguanidina, en agua, correspondiendo la cantidad de la amina aproximadamente al 10% de peso del acelerador. Este látex combinado se agita para dispersar los sólidos uniformemente, y luego se añade silicofluoruro sódico como agente gelizante en forma de una dispersión



197715

acuosa que contiene de 0,25 a 5 partes de peso de silicofluoruro sódico por cada 100 partes de peso de caucho en el látex. El látex combinado se vierte en un molde de poco fondo mientras es aún movable y se deja gelizar, y luego la hoja de caucho combinado gelizado se vulcaniza por medio de vapor o de agua caliente y luego se seca.

Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar el invento, siendo de peso todas las partes y porcentajes.

Ejemplo I.

14,4 partes de una dispersión de azufre que contenía 25% de azufre, y 14,4 partes de una dispersión de óxido de cinc que contenía 25% de éste, se mezclaron con 200 partes de un látex de caucho natural que contenía 60% de sólidos, agitando la mezcla durante 15 minutos a la temperatura aproximada de 20°C.

Luego la mezcla se dividió en dos partes iguales A. y B. A la parte A se le añadieron 2.4 partes de una dispersión al 25% de dietilдитiocarbamato de cinc, y a la parte B 2.16 partes de la dispersión de ditiocarbamato y 0.24 partes de una dispersión al 25% de difenilguanidina. Las mezclas se agitaron 15 minutos y de cada una de ellas se midieron 94 partes y se diluyeron con 6 partes de agua destilada. La temperatura de la mezcla se redujo a 16°C y se añadieron a cada mezcla 4 partes de una dispersión acuosa al 10% de silicofluoruro sódico. Después de agitar 30 segundos las mezclas se vertieron en sendos moldes de vidrio de poco fondo y se dejaron aparte 90 minutos para que gelizaran.

Las hojas gelizadas se vulcanizaron calentando a 100°C en agua hirviendo durante varios periodos de tiempo; y



197715

luego se enfriaron rápidamente sumergiéndolas en un gran volumen de agua fría para impedir la ulterior vulcanización; luego las hojas de caucho se cortaron en pedazos de tamaño adecuado para los ensayos, y se secaron a la temperatura ambiente. El fraguado permanente de las muestras se determinó estirando cada una de ellas durante 30 minutos bajo una carga de 1.000 g., quitando la carga y dejando que las piezas recuperaran su estado durante una hora a 20°C, antes de medir la alteración de longitud. El tiempo debido de vulcanización se consideró aquel en que la muestra mostraba el mínimo fraguado permanente. Para la mezcla A este tiempo fué de 9 minutos y para la mezcla B de dos minutos, mostrando que la incorporación de difenilguanidina a la mezcla reducía el tiempo de vulcanización en más de 75%.

15

Ejemplo II

El procedimiento del ejemplo I se repitió con la diferencia de que sólo se emplearon 5,56% de difenilguanidina, a base del dietilditiocarbamato de cinc, en lugar de 11,11%. En este caso el tiempo de vulcanización con difenilguanidina fué de 4 minutos en comparación con 9 minutos en el caso en que no se empleó.

20

Ejemplo III

Se realizaron procedimientos similares a los del ejemplo I, añadiendo a las mezclas de caucho combinadas como antes un número de otras aminas, y también, para fines comparativos, hexametilenotetramina; a otra mezcla de caucho, similar en otros aspectos, no se añadió amina. Las mezclas contenían 0,5% de dietilditiocarbamato de cinc, a base del

25



197715

**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**

peso del caucho, y 20% de una de las sustancias que luego se indican, a base del peso del dietilditiocarbamato de cinc. Los tiempos requeridos para vulcanizar a 100°C. determinados como los que daban el mínimo fraguado permanente, se consiguen en el siguiente cuadro.

5

Sustancia añadida

Tiempo en minutos a 100°C. necesario para la vulcanización, medido por el fraguado permanente mínimo:

	Ninguna	11
	Hexametileno-tetramina	11
	Trifenilguanidina simétrica	8
10	Bencilciclohexilamina	8
	Trietiltrimetileno-triamina	4
	Dietilamina	3 1/2
	Diciclohexilamina	3 1/2
	Trietanolamina	3 1/2
15	Difenilguanidina simétrica	3
	Tetraetileno-pentamina	2 1/2
	Bencilidina-dipiperidina	2

Se observará que al paso que no se obtuvo mejora con la hexametileno-tetramina, todas las demás sustancias produjeron un notable descenso en el tiempo de vulcanización.

20

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 12 de Mayo de 1.950, bajo el núm. 11870/50, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

NOTA

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 de producir artículos de caucho que comprende: combinar látex de caucho con azufre, un acelerador de vulcanización que contiene una sal metálica de un ácido ditiocarbámico N-sustituído y una pequeña proporción, basada en el ditiocarbamato, de una amina; añadir un agente gelificador para la mezcla de caucho, moldear y gelizar la mezcla y
10 luego vulcanizar el caucho.

2º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º, en el cual la amina está presente en cantidad de 2-25% de peso del ditiocarbamato en el acelerador.

3º.- Un procedimiento según se reivindica en los
15 puntos 1º o 2º, en el cual la amina es una amina alifática.

4º.- Un procedimiento, según se reivindica en el punto 3º, en el cual la amina es tetraetileno-pentamina, trietiltrimetilenotriamina, trietanolamina o dietilamina.

5º.- Un procedimiento, según se reivindica en los
20 puntos 1º o 2º, en el cual la amina es una guanidina aril-sustituída.

6º.- Un procedimiento, según se reivindica en los puntos 1º o 2º, en el cual la amina es difenil-guanidina simétrica o trifenil-guanidina simétrica.

7º.- Un procedimiento según se reivindica en los
25 puntos 1º o 2º, en el cual la amina es una amina alicíclica.



197715

89.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, en el cual el ditiocarbamato es insoluble en agua.

5 90.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 89, en el cual el ditiocarbamato es una sal de cinc de un ácido ditiocarbámico H-sustituído.

10 100.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, en el cual el látex de caucho se combina para dar un caucho vulcanizado blando con azufre y óxido de cinc, y por cada 100 partes de peso de los sólidos de caucho contiene de 0,3 a 2 partes de peso de acelerador que incluye ditiocarbamato y una cantidad de un activador para el ditiocarbamato que corresponde a 2-25% de peso del ditiocarbamato en el acelerador.

15 110.- Un procedimiento de producir artículos de caucho que comprende combinar el látex de caucho con un acelerador de vulcanización que comprende una sal de un ácido ditiocarbámico H-sustituído y una usina, virtualmente como aquí se describe y se ilustra en cualquiera de los ejemplos 1 a 3.

20 120.- Un procedimiento de producir artículos de caucho.

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

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

Madrid, 4 MAY. 1951

Alberto de Elzaburu
Por Poder.
Alber