

P - 9742  
-----  
Case U. 938

202113



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 UNITED STATES RUBBER COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Rockefeller Center, 1230, Sixth Avenue, Nueva York, Estados Unidos de América, por:

«UN METODO DE SENSIBILIZAR AL CALOR UN LATEX

DE CAUCHO ALCALINO».

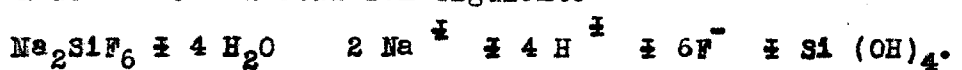
-----

Este invento se refiere a suspensiones de silicofluoruro de metal alcalino y al uso de las mismas en la obtención de productos de caucho a partir de latex.



202113

Se sabe usar silicofluoruros de metal alcalinos como agentes gelificadores o coaguladores para el latex de caucho en procedimientos de inmersión y moldeo de latex y en procedimientos para la fabricación de caucho esponjoso, añadiéndose el silicofluoruro como suspensión acuosa. Como resultado de la disolución progresiva y de la hidrólisis del silicofluoruro de metal alcalino ligeramente soluble, con la liberación consiguiente de 5 iones de hidrógeno, el valor de pH del latex se reduce y resulta la gelificación o coagulación del caucho. Los 10 silicofluoruros de metal alcalino, en dispersión acuosa, llegan a un equilibrio por la Ley de acción de masas, de acuerdo con la ecuación siguiente



15 El valor de pH de una suspensión de un silicofluoruro de metal alcalino en agua sola es bajo, de aproximadamente 3,5. Cuando tales suspensiones acuosas de silicofluoruro se mezclan con un medio alcalino, el pH del medio alcalino cae rápidamente a un valor de equilibrio 20 cercano a 7. Así, cuando una suspensión acuosa de silicofluoruro de metal alcalino se añade a un latex alcalino, tiende a producirse coagulación local, resultando el latex rápidamente inestable y espesándose a temperaturas ambiente, y esto es desventajoso cuando los silicofluoruros se 25 usan en la solución de artículos de latex de caucho porque la gelificación puede ocurrir prematuramente, es decir, sin dar tiempo adecuado para operaciones de manipu-

202113

23F



lación tales como inmersión, moldeo y espumado.

Se ha descubierto ahora que la hidrólisis de silicofluoruros de metal alcalino en suspensión acuosa a temperatura atmosférica puede reducirse en gran manera mezclándolos con monooleato de glicol dietilénico y ácido oleico. Tales composiciones relativamente estables son de valor para la producción de artículos a partir de latex de caucho, ya que son sensibles al calor y pueden mezclarse con composiciones de latex a temperaturas ordinarias, después de lo cual las composiciones pueden formarse, por ejemplo, por inmersión o moldeo, y la gelificación puede efectuarse luego por calentamiento, por ejemplo a 60-70°C.

De acuerdo con el presente invento, por consiguiente, las nuevas composiciones acuosas comprenden un silicofluoruro de metal alcalino que contiene monooleato de glicol dietilénico y al menos 5% en peso de ácido oleico referido al monooleato de glicol dietilénico.

Las composiciones acuosas de silicofluoruro de metal alcalino de acuerdo con el invento pueden ser pastas o composiciones acuosas. Difieren de las suspensiones acuosas de los silicofluoruros porque el monooleato de glicol dietilénico y el ácido oleico perturban el establecimiento del equilibrio usual del silico fluoruro, produciendo un gran retardo en la rapidez de descomposición de los silicofluoruros, por ejemplo, cuando se dispersan en un medio alcalino tal como latex de caucho



202113

alcalino. El valor de pH de una composición de un silicofluoruro de metal alcalino, monooleato de glicol dietilénico y ácido oleico, en la cantidad arriba especificada, cambia muy poco después de que ha reposado durante tanto como 24  
5 horas a la temperatura ambiente, pero cuando la temperatura de la composición tratada se eleva, el valor de pH desciende rápidamente. Las composiciones de silicofluoruro de metal alcalino que contienen monooleato de glicol dietilénico y ácido oleico se hacen así sustancialmente no reactivas con  
10 álcali durante un periodo de tiempo considerable a la temperatura ambiente.

Al menos 5% en peso de ácido oleico referido al monooleato de glicol dietilénico debe estar presente en la composición de silicofluoruro de metal alcalino.

15 Cuando están presentes cantidades menores de ácido oleico el silicofluoruro reacciona fácilmente con los iones hidroxilo, pero el límite superior del ácido oleico no es crítico y puede ser tan grande como 65% del monooleato. Con preferencia, la concentración en silicofluoruro de metal alcalino de la composición es de 1 a 50%, y la concentración  
20 en monooleato de glicol dietilénico de 10 a 100% en peso del silicofluoruro de metal alcalino.

Los efectos del presente invento no pueden obtenerse con composiciones que consisten solamente en  
25 monooleatos de glicol dietilénico y silicofluoruro o de ácido oleico y silicofluoruro. Además, otros agentes comunes con actividad superficial, por ejemplo, el laurato de

262113



2 52

glicol etilénico, el laurato de glicol polietilénico, el  
estearato de glicol etilénico, el estearato de glicol po-  
lietilénico, el monoestearato de glicol dietilénico, el  
monooleato de glicol etilénico o el monooleato de glicol  
5 monoetilénico, no dan los efectos del presente invento  
cuando se mezclan con silicofluoruro y ácido oleico en  
lugar del monooleato de glicol dietilénico.

Hay muchos detergentes sintéticos usados  
como agentes espumantes para el latex y también como agen-  
10 tes emulgentes en la fabricación de latex sintéticos, pero  
cuando estos detergentes sustituyen a los jabones conven-  
cionales en un latex sensibilizado con silicofluoruro, la  
espuma coagula antes de que pueda verterse en los moldes.  
Sin embargo, cuando una composición de silicofluoruro de  
15 acuerdo con el presente invento se añade a espuma de latex  
alcalino que contiene detergentes sintéticos, el tiempo  
de coagulación de la espuma de latex se prolonga conside-  
rablemente.

Las ventajas de las composiciones de sili-  
20 cofluoruro de acuerdo con el invento se aseguran cuando  
el latex está espumado por medios mecánicos o por medios  
químicos. Por ejemplo, si se sustituyen los jabones con-  
vencionales por cetilsulfato sódico en un latex espumado  
por agua oxigenada que contiene silicofluoruro sódico sin  
25 monooleato de glicol dietilénico y ácido oleico, la espuma  
de latex coagula antes de que la insuflación sea completa  
y resulta una estructura celular desigual, desgarrada,

202113



mientras que cuando se usa una composición de silicofluoruro de acuerdo con el presente invento en un latex, por lo demás análogamente preparado, la insuflación puede terminarse antes de que ocurra coagulación y se obtiene un producto celular uniforme.

La composición de silicofluoruro de metal alcalino de acuerdo con el invento puede usarse para sensibilizar al calor latex de caucho sintético alcalinos y latex de caucho natural, siendo una cantidad adecuada de la composición una adición de 0,5 a 15% en peso referido a los sólidos del latex.

Las composiciones de silicofluoruro de metal alcalino acuosas que contienen monooleato de glicol dietilénico y ácido oleico son particularmente adecuadas para procedimientos de trabajo del latex según se han descrito antes, pero también son útiles para una variedad de otras aplicaciones no relacionadas con latex. Por ejemplo, los silicofluoruros de metal alcalino han sido propuestos como insecticidas. La dificultad principal con que se tropieza en su uso para esta finalidad es el deterioro de las hojas debido al bajo pH del silicofluoruro. El empleo de una pulverización acuosa hecha diluyendo una pasta acuosa de silicofluoruro de metal alcalino que contiene monooleato de glicol dietilénico y ácido oleico, con o sin la adición de material alcalino, evita esta dificultad.

El invento se ilustrará ahora por medio de los ejemplos siguientes, siendo todas las partes en peso.

202113



EJEMPLO I

100 partes en peso de una pasta al 50% de silicofluoruro sódico con agua se mezclaron con 10 partes de una mezcla de 61% de monooleato de glicol dietilénico y 39% de ácido oleico, para formar una pasta de acuerdo con el invento. Fue asimismo preparada una pasta similar sin monooleato de glicol dietilénico y ácido oleico. 4 partes de sosa cáustica acuosa 20% se añadieron luego a cada pasta, y sus valores de pH se midieron a intervalos. Los resultados se tabulan a continuación:

<u>Pasta tratada</u>		<u>Pasta sin tratar</u>	
<u>Tiempo</u>	<u>Valor del pH</u>	<u>Tiempo</u>	<u>Valor del pH</u>
0	13	0	13
15 min.	13	5 min.	13
2 horas	11,71	10 min.	12,4
3 horas	11,36	15 min.	7,71
1 día	9,92	25 min.	7,71
6 días	8,15		
13 días	7,55		

Se observará por esta Tabla que la neutralización de la sosa cáustica con la pasta tratada avanzó muy lentamente, cayendo el valor de pH de la mezcla solamente a 10 aproximadamente después de un día, al paso que la neutralización de la sosa cáustica con la pasta no tratada tuvo lugar con relativa rapidez, cayendo el valor de pH de esta mezcla a 7,7 al cabo de 15 minutos. La cantidad de silicofluoruro sódico presente en ambas

202113



pastas estaba muy por encima (50 veces) de la necesaria para neutralizar toda la sosa cáustica.

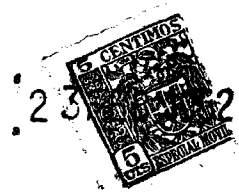
Aunque el valor de pH de la pasta tratada cayó gradualmente a aproximadamente 7,7 después de que la pasta hubo reposado durante 13 días, subsistió la acción inhibidora del monooleato de glicol dietilénico y ácido oleico sobre la actividad del silicofluoruro. Si se ensaya la rapidez de neutralización de 100 mls. de sosa cáustica acuosa 0,1N por 1 ml. de cada una de las pastas tratada y no tratada, se comprueba que el ión hidróxido es neutralizado rápidamente (en aproximadamente 90 segundos) por la pasta no tratada, al paso que ocurre muy poco cambio en el valor de pH al cabo de 15 minutos con la pasta tratada.

El efecto de la temperatura sobre la pasta tratada se representa en la Tabla siguiente.

Muestras de 1,5 grs. de la pasta de 13 días de edad, tratada como antes, se calentaron a varias temperaturas en presencia de 100 mls. de sosa cáustica acuosa 0,1N y se anotó el tiempo para que el valor de pH llegara al punto extremo de la fenolftaleína (que corresponde aproximadamente a un valor de pH de 8). Los resultados se muestran a continuación:

	<u>Temperatura °C</u>	<u>Tiempo de calentamiento</u>
25	75	3 min.
	70	3 min.
	60	7 min.
	55	28 min.
	50	20 horas.

202113



Será evidente por esta Tabla que la reactividad del silicofluoruro, según es indicada por la rapidez de la caída del valor del pH, aumentó bruscamente cuando la temperatura alcanzó los 60°. También muestra que la pasta tratada permaneció sensiblemente al calor después de que hubo reposado durante tanto como 13 días.

EJEMPLO II

50 partes de silicofluoruro de sodio se mezclaron con 50 partes de agua y 10 partes de una mezcla consistente en 61% de monooleato de glicol dietilánico y 39% de ácido oleico libre. Se añadieron 0,8 partes de una solución acuosa al 20% de sosa cáustica. El valor de pH de la pasta recién preparada fué de 12,85; después de 20 horas, su valor de pH fué de 11,2.

Un latex de caucho natural conservado con 1,2% de amoniaco y con un contenido de sólido de 67,5% se preparó luego con los siguientes ingredientes en las proporciones indicadas:

	<u>Peso en húmedo.</u>	<u>Peso en seco.</u>
20 Látex . . . . .	148	100
Agua. . . . .	20	
Pasta de vulcanización de 55% de sólidos, conteniendo	15	
Azufre . . . . .		1,5
25 Acelerador. . . . .		2
Oxido de cinc. . . . .		5
Antioxidante . . . . .	1,8	1
Pasta de silicofluoruro de 20 horas . . . . .	2,9	1,45

202113<sup>23</sup>



La estabilidad de esta composición a temperatura ambiente, indicada por la pequeña alteración en el valor de pH y la sensibilidad al calor medida por el tiempo para coagular porciones a 50°C después de reposo, se muestran en la Tabla siguiente:

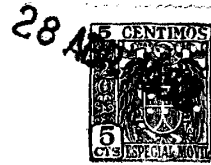
<u>Tiempo transcurrido a temp. ambiente.</u>	<u>Valor pH</u>	<u>Tiempo para coagular a 50°C</u>
10 min.	9.50	7.1 min.
60 min.	9.42	2,4 min.
10 120 min.	9.40	1,1 min.

EJEMPLO III

Un latex como en el Ejemplo II preparado con pasta de vulcanización y antioxidante como en dicho ejemplo, se dividió en dos tandas. Una se mezcló con 2% de los sólidos del latex de silicofluoruro de sodio añadido como pasta acuosa y la otra se mezcló con 2% de los sólidos del latex de silicofluoruro de sodio en forma de una pasta de acuerdo con el presente invento. Diversos detergentes sintéticos en cantidad de 0,5 a 2,8% en peso referido a los sólidos del latex, se añadieron a porciones de las dos tandas como agentes espumadores, y los diversos tiempos de coagulación se anotaron resultando ser como sigue:



202113



tada en los Estados Unidos de América el 24 de Febrero de 1951, bajo el número 212.688, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- O - N O T A - O -

5

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:

10

1º. - Un método de sensibilizar al calor un latex de caucho alcalino, que comprende mezclar con él un silicofluoruro de metal alcalino, mono-oleato de glicol dietilénico y al menos 5% en peso de ácido oleico referido al mono-oleato de glicol dietilénico.

15

2º. - Un método según se reivindica en el punto 1, en el cual la proporción de silicofluoruro de metal alcalino es desde 0,5% a 15% referido al peso de los sólidos del latex y la proporción de mono-oleato de glicol dietilénico es desde 10 hasta 100% en peso referida a los silicofluoruros de metal alcalino.

20

3º. - Un método según se reivindica en el punto 1, que comprende mezclar con el latex una composi-

202113



ción acuosa que contiene un silicofluoruro de metal alcalino, mono-oleato de glicol dietilénico y al menos 5% en peso de ácido oleico referido al mono-oleato de glicol dietilénico.

5 4<sup>a</sup>. - Un método según se reivindica en el punto 3, en el cual dicha composición acuosa comprende silicofluoruro de metal alcalino en cantidad desde 1 a 50% en peso de la misma y mono-oleato de glicol dietilénico en cantidad desde 10 a 100% en peso referida al silicofluoruro de metal alcalino.

10 5<sup>a</sup>. - Un método según se reivindica en los puntos 3 ó 4, en el cual dicha composición acuosa se añade en cantidad correspondiente a la introducción de 0,5 a 15% del silicofluoruro de metal alcalino referido a los sólidos del latex.

15 6<sup>a</sup>. - Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 5, en el cual el silicofluoruro de metal alcalino es silicofluoruro de sodio.

20 7<sup>a</sup>. - Un método de sensibilizar al calor un latex de caucho alcalino.

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,

28 ABR. 1952

P. A.

Alberto de Elzaburu  
Por Poder

DG/.