

326137

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

UNA PATENTE DE INVENCION

a favor de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, sociedad de nacionalidad norteamericana, residente en BARTLESVILLE, Oklahoma, - U.S.A.

por

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIAL ESPONJOSO DE GOMA".

=====

5

La presente invención se refiere a una goma esponjosa mejorada. En un aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para hacer goma esponjosa partiendo de polímeros de dienos conjugados que contienen enlaces carbono-estaño y a la goma esponjosa soplada así obtenida. En otro aspecto, se refiere a un procedimiento para hacer goma esponjosa soplada partiendo de copolímeros de reacción interrumpida con un compuesto que contiene estaño, y a la goma esponjosa soplada así producida.

10                   En estos últimos años, se ha producido un notable aumento de la demanda de goma esponjosa soplada. La goma esponjosa puede ser empleada para muchas aplicaciones. Grandes cantidades de goma esponjosa son utilizadas como material de tapizado en muebles, almohadas, automóviles y similares. La goma esponjosa es empleada también como material amortiguador para contratapas de alfombras. En todas sus aplicaciones, es importante que la goma esponjosa quede blanda y esponjosa durante un largo período de tiempo. Uno de los problemas principales de la goma esponjosa clásica es su tendencia a quedarse aplastada o afeltrada, con el uso normal. La goma esponjosa clásica tiende también a quedarse aplastada o afeltrada cuando es sometida a una carga. Una importante propiedad de la goma esponjosa es la deformación bajo carga. La goma esponjosa tiene que poder resistir cierta cantidad de carga antes de aplastarse por completo. Los productos de goma esponjosa obtenidos por procedimientos anteriores han resultado mediocres en sus propiedades físicas debido a sus elevados valores de deformación permanente a la compresión y a su elevada deformación bajo carga.

20  
25  
30                   Se ha descubierto un nuevo procedimiento para hacer goma esponjosa según el cual el producto de goma esponjosa posee una mejorada deformación permanente a la compresión y flexión en condiciones de carga. Hablando en sentido amplio, la presente invención comprende el uso de un tipo particular de polímero de dienos conjugados para hacer la goma esponjosa soplada. De manera completamente inesperada, se ha comprobado que pueden obtenerse productos de goma esponjosa superiores usando polímeros de dienos conjugados que contienen enlaces carbono-estaño.

Un objeto de la presente invención es la producción de una goma esponjosa soplada de mejoradas propiedades físicas. Otro objeto de la presente invención es la creación de un procedimiento para hacer goma esponjosa, provista de propiedades de mejorada deformación permanente a la compresión y de una menor flexión bajo carga.

Según la presente invención, pueden hacerse productos de goma esponjosa de mejoradas propiedades partiendo de polímeros polimerizados en solución de dienos conjugados que contienen enlaces carbono-estaño en la estructura de polímero. Los polímeros que pueden ser empleados en el procedimiento de la presente invención son polímeros polimerizados en solución de dienos conjugados. Los polímeros pueden ser homopolímeros o copolímeros de dienos conjugados o pueden ser copolímeros de dienos conjugados y de compuestos aromáticos sustituidos por vinilo. Más específicamente, los dienos conjugados contienen de 4 a 12 átomos de carbono por molécula, y preferiblemente de 4 a 8 átomos de carbono por molécula. También pueden emplearse mezclas de polímeros que contengan enlaces carbono-estaño.

Cualquier método conocido en la especialidad puede ser utilizado para introducir los enlaces carbono-estaño en la estructura de polímero. Un método conveniente es el de interrumpir una polimerización catalizada por un metal órganoalcalino con un compuesto que contiene estaño, como se describe a continuación.

Ejemplos de los monómeros de dienos conjugados que pueden ser usados para hacer los polímeros usados en la presente invención son : 1,3-butadieno, isopreno, piperileno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-octadieno y 4,5-dietil-1,3-octadieno.

75 Ejemplos de los compuestos aromáticos sustituidos por vinilo que pueden ser usados para producir los copolímeros usados en la presente invención son: estireno, 3-metilestireno, 3,5-dietilestireno, 4-n-propilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, 3-metil-5-n-hexilestireno, 2,3,4,5-tetrametilestireno, 4-dodecilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-fenilestireno y 4-p-tolilestireno. Los dienos conjugados pueden también ser copolimerizados con otros monómeros que contengan monovinilo, como por ejemplo : 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, 4-metil-1-vinilnaftaleno, 3-etil-2-vinilnaftaleno, 4,5-dimetil-1-vinilnaftaleno, 4,5-dietil-2-vinilnaftaleno, 6-isopropil-1-vinilnaftaleno, 2,4-diisopropil-1-vinilnaftaleno y 4-n-propil-5-n-butil-2-vinilnaftaleno. Es preferible que el copolímero contenga no más del 50% en peso del compuesto aromático de vinilo.

80 Los polímeros de los compuestos indicados anteriormente son preparados poniendo el monómero o los monómeros que se desea polimerizar en contacto con un compuesto metálico orgánicoalcalino, incluidos los compuestos de metal mono- y polialcalino, en presencia de un diluyente de hidrocarburos. Los compuestos de metal orgánicoalcalino contienen preferiblemente de 1 a 4 átomos de metal alcalino por molécula. Aun cuando pueden emplearse compuestos organometálicos de cualquiera de los metales alcalinos, se prefieren los compuestos de organolitio.

95 Los compuestos de metal orgánicoalcalino que se usan como catalizadores pueden ser preparados de varias maneras, por ejemplo sustituyendo los halógenos en un haluro orgánico con metales alcalinos por la adición directa de metales alcalinos a un doble enlace, o haciendo reaccionar un haluro orgánico con un adecuado compuesto de metal alcalino.

100 Los iniciadores adecuados de metal orgánicoalcalino

326137

105 pueden estar representados por la fórmula  $RM_x$ , donde R es un radical de hidrocarburo elegido en el grupo consistente en radicales alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos que contienen de 1 a 20 átomos de carbono, M es un metal alcalino y x es un número entero comprendido entre 1 y 4. Los iniciadores preferidos son los compuestos de organolitio en los que x es 1 o 2. Los iniciadores de metal organoalcalino son bien conocidos en la especialidad. Son ejemplos de compuestos de metal organoalcalino que pueden ser usados como catalizadores:

- 115 metillitio  
n-butillitio  
tercio-butillitio  
amilpotasio  
isopropilcesio
- 120 n-decillitio  
fenillitio  
1-naftallitio  
1,4-dilitiobutano  
1,5-dipotasiopentano
- 125 1,4-disodio-2-metilbutano  
1,10-dilitiodecano  
1,15-dipotasiopentadecano  
1,20-dilitioeicosano  
dilitionaftaleno
- 130 1,4-dilitiometilnaftaleno  
4,4'-dilitiobifenilo  
disodiofenantreno  
1,2-dilitio-1,1-difeniletano  
1,2-dipotasiotrifeniletano
- 135 1,4-dilitiociclohexano

326137

- 140
- .2,4-disodioetilciclohexano
  - 1,5,12-trilitiododecano
  - 1,4,7-trisodioheptano
  - 1,2,7,8-tetrasodionaftaleno
  - dilitiometano
  - 1,4-dilitio-1,1,4,4-tetrafenilbutano.

145

La cantidad de iniciador usado depende del compuesto de metal órganoalcalino y del tipo de polímero deseado. El nivel eficaz de iniciador se encuentra normalmente en el campo comprendido entre aproximadamente 0,25 y 20 milimoles cada 100 gramos de monómero(s) cargados en el sistema de polimerización. Los iniciadores de metal órganoalcalino varían grandemente en su solubilidad, lo cual surte un efecto considerable sobre la cantidad usada. Los compuestos muy solubles en los diluyentes de hidrocarburos, como el butillitio, el amillitio y similares, son usados en cantidades relativamente pequeñas, es decir en cantidades de la parte inferior del campo indicado. Los que poseen una solubilidad limitada pueden ser usados en mayores cantidades, empleándose en cantidades más grandes los compuestos menos solubles. En todo caso, el nivel de iniciador es ajustado generalmente, juntamente con la cantidad de compuesto de estaño, de modo que produzca un polímero de una viscosidad inherente comprendida entre 1 y 4.

150

155

160

Es preferible que la polimerización sea conducida en presencia de un diluyente adecuado, como benceno, tolueno, xileno, ciclohexano, metilciclohexano, n-butano, n-hexano, n-heptano, iso-octano, mezclas de los mismos, y similares. Generalmente, el diluyente es elegido entre los hidrocarburos, por ejemplo las parafinas, las cicloparafinas y los aromáticos que contienen de 4 a 10 átomos de carbono por molécula.

165

En algunos casos, puede ser deseable utilizar un

170 procedimiento de polimerización en el que se produzcan polí-  
meros ramificados que se terminan luego con el compuesto de  
estaño. A la receta de polimerización pueden añadirse agen-  
tes ramificadores como divinilbenceno y similares para pro-  
ducir los polímeros ramificados que son útiles para el pro-  
cedimiento de la presente invención.

175 Aun cuando la temperatura de polimerización puede  
variar dentro de amplios límites, por ejemplo entre -100 y  
150° C., se prefiere trabajar a temperaturas comprendidas en-  
tre -75 y 100° C. El periodo requerido para la polimerización  
y para la reacción del compuesto de estaño con el polímero  
puede variar entre aproximadamente 5 minutos y 100 horas, aun  
cuando está corrientemente comprendido entre aproximadamente  
180 10 minutos y 25 horas.

Es sabido que varias materias son destructoras pa-  
ra los catalizadores de metal órganoalcalino. Dichas materias  
comprenden el anhídrido carbónico, el oxígeno, el agua, los  
alcoholes, los mercaptanos y las aminas primarias y secunda-  
185 rias. Por consiguiente, es altamente deseable que los monóme-  
ros sean liberados de dichas materias, así como de las otras  
materias que tiendan a inactivar el catalizador. Cualquiera  
de los medios bien conocidos para eliminar tales contaminado-  
res puede ser usado. También se prefiere que la mezcla disol-  
vente empleada en el procedimiento sea esencialmente libre de  
190 impurezas como agua, oxígeno y similares. En este sentido, es  
deseable eliminar el aire y la humedad del recipiente de reac-  
ción en el cual se realiza la polimerización. Toda impureza de  
reacción que quede en el recipiente de reacción o en la mezcla  
de disolventes es eliminada por el catalizador de metal órga-  
195 noalcalino que sirve de eliminador.

Una vez concluída la reacción de polimerización, se

326137

trata el polímero con un compuesto de estaño para interrumpir la reacción de polimerización. Para interrumpir la reacción de polimerización pueden emplearse distintos compuestos de estaño. Generalmente, el compuesto de estaño que se añade a la mezcla de polimerización tendrá la fórmula  $R_xSnZ_y$ , donde R es un radical saturado alifático, saturado cicloalifático, aromático, o una combinación de estos tipos y Z es elegido en el grupo compuesto por flúor, cloro, bromo, yodo,  $R'-CH=CH-CH_2-$ ,  $-OR''$ ,  $-SR''$ ,  $=O$ ,  $=S$ ,  $-O-R'''-O-$  y  $-S-R'''-S-$ , donde R' es hidrógeno, un radical alifático saturado, cicloalifático saturado o aromático, o una combinación de tales tipos; R'' es un radical alifático saturado, cicloalifático saturado o aromático, o una combinación de estos tipos; R''' es un radical de alquileo con el cual el oxígeno o el azufre y el átomo de estaño forman un compuesto cíclico que contiene de 5 a 8 miembros en el anillo y, cuando Z es elegido en el grupo constituido por flúor, cloro, bromo, yodo,  $R'-CH=CH-CH_2-$ ,  $-OR''$  y  $-SR''$ ,  $x$  es un número entero de 0 a 2, e  $y$  es un entero de 2 a 4 tal que  $x + y = 4$ , y cuando Z es  $=S$ ,  $=O$ ,  $-O-R'''-O-$  o  $-S-R'''-S-$ ,  $y$  es 1 y  $x$  es 2. El número de átomos de carbono en cada uno de R, R' y R'' está comprendido entre 1 y 12. El número de átomos de carbono en R''' está comprendido entre 2 y 12. R, R' y R'' puede ser el mismo o distinto. Se ha comprobado que añadiendo el agente de tratamiento de la presente invención a la mezcla de polimerización una vez concluida la polimerización y antes de la inactivación del catalizador, el producto gomoso obtenido es tratado muy fácilmente en los equipos trituradores y mezcladores clásicos, como se describirá a continuación.

Son ejemplos de los compuestos de estaño que pueden ser utilizados en la presente invención:

	fluoruro estánnico
230	cloruro estánnico
	bromuro estánnico
	yoduro estánnico
	tetraalilestaño
	metiltriclorestaño
235	di-n-hexildifluorestaño
	dodeciltriyodestaño
	dodeciltriclorestaño
	diciclohexildiclorestaño
	difenildibromestaño
240	benciltriclorestaño
	4-toliltrifluorestaño
	dietildialilestaño
	propiltrialilestaño
	dialildiclorestaño
245	dodecilalildiclorestaño
	tetra(2-octenil)estaño
	tetra(3-ciclopentil)alilestaño
	di-butildimetoxiestaño
	tetrametoxiestaño
250	tributilbis(octiloxi)estaño
	di(benciloxi)dietilestaño
	tri(dodecoxi)ciclohexilestaño
	di(ciclopentoxi)difenilestaño
	tetradodecoxiestaño
255	diclorodifenoxiestaño
	tetrametiltioestaño
	di(dodeciltio)difenilestaño
	tri(butiltio)ciclopentilestaño
	di(benciltio)didodecilestaño
260	tri(ciclohexiltio)nonilestaño

326137

- tetradodeciltioestaño  
óxido de dimetilestaño  
óxido de di(3-difenil)estaño  
óxido de dibutilestaño  
265 óxido de dicitclohexilestaño  
óxido de didodecilestaño  
óxido de butilfenilestaño  
sulfuro de dimetilestaño  
sulfuro de dibutilestaño  
270 sulfuro de di-p-bifenililestaño  
sulfuro de didodecilestaño  
sulfuro de di-1-naftilestaño  
sulfuro de dicitclopentilestaño  
2,2-dibutil-5-metil-1,3-dioxa-2-estannacitclopentano  
275 2,2-dietil-1,3-dioxa-2-estannacitclohexano  
2-etil-2-fenil-5-butil-1,3-dioxa-2-estannacitclohexano  
2,2-di(4-tolil)-1,3-dioxa-2-estannacitcloheptano  
2,2-dipropil-1,3-dioxa-2-estannacitclooctano  
2,2-dimetil-1,3-ditia-2-estannacitclopentano  
280 2,2-didodecil-1,3-ditia-2-estannacitclohexano  
2,2-difenil-4,5,6,7-tetrametil-1,3-ditia-2-estannacitclo  
heptano  
2,2-dibutil-4,4-dimetil-1,3-ditia-2-estannacitclopentano.

285 Algunos de los compuestos de estaño mencionados anteriormente pueden existir en forma polímera. Cuando los compuestos de estaño se encuentran en forma polímera, pueden necesitarse operaciones adicionales de mezcla mecánica, conocidas en la especialidad, para asegurar un íntimo contacto entre el compuesto de estaño y el polímero terminado por metal alcalino.

290

Generalmente, la cantidad de compuesto de estaño

326137

empleada está comprendida entre 0,05 y 2 equivalentes, basados en los grupos Z de la fórmula  $R_xSnZ_y$ , por átomo-gramo de metal alcalino del iniciador. El campo preferido para la cantidad de compuesto de estaño para ser añadida es de 0,5 a 2 equivalentes, basados en los grupos Z de la fórmula  $R_xSnZ_y$  por átomo-gramo de metal alcalino del iniciador. Se prefiere, en la mayoría de los casos, un equivalente del grupo reactivo Z por átomo-gramo de metal alcalino del catalizador.

300 Cuando en la presente invención se emplean copolímeros, pueden ser copolímeros por bloques o al azar. Es bien sabido en la especialidad que pueden producirse copolímeros al azar añadiendo ciertos agentes de aleatorización a los sistemas de polimerización en solución como el descrito anteriormente. Un agente de aleatorización particularmente deseable es el tetrahidrofurano. Otros agentes de aleatorización bien conocidos pueden ser empleados. Pueden hallarse ejemplos de agentes de aleatorización adecuados en la Patente estadounidense 2.975.160, depositada el 23 de mayo de 1.958 a nombre de Zelinski y concedida el 14 de mayo de 1.961. Como los polímeros empleados para hacer goma esponjosa según la presente invención son sometidos a soplado, es importante que el valor Mooney del copolímero no sea tan elevado que impida un soplado uniforme. Se ha comprobado que el valor Mooney del copolímero, antes del soplado, tiene que ser inferior a 50, determinado por ASTM D 1646-61 (viscosímetro Mooney, rotor grande, 100<sup>g</sup> G., 4 minutos). Aún cuando no se desea el límite de ninguna teoría, resulta que la viscosidad de los polímeros terminados con el compuesto de estaño, descritos anteriormente, disminuye cuando son calentados o molidos en presencia de un compuesto ácido. Esta disminución de viscosidad significa que puede realizarse la dispersión de pigmento mientras la

325 viscosidad es relativamente elevada, añadirse un ácido como el ácido esteárico y efectuarse entonces la mezcla del compuesto de expansión porosa a un bajo nivel de viscosidad. La baja viscosidad resultante permite una fácil expansión por el agente de soplado. Así, los polímeros terminados con un compuesto de estaño eliminan el gasto y el tiempo invertidos en la peptización de la goma, normalmente requerida en la fabricación esponjosa de goma soplada.

330 Varios compuestos ácidos conocidos en la especialidad pueden ser usados al mezclar el compuesto de esponja para reducir el nivel de viscosidad del polímero. Son ejemplos de adecuados compuestos ácidos : los halógenos; los haluros metálicos como el tetracloruro de silicio, el tetrabromuro de silicio y el cloruro de aluminio; las sales ácidas como el sulfato de aluminio, el fosfato de plomo y el ortofosfato de bismuto; los ésteres ácidos de ácidos inorgánicos como el sulfato hidrógeno de metilo y el ortofosfato de ácido etílico; los ácidos inorgánicos, los ácidos orgánicos; y los mercaptanos. Los anteriores no son más que algunos pocos ejemplos de adecuados compuestos ácidos, pudiéndose usar cualquier materia capaz de admitir electrones, siempre que no sea perjudicial para el polímero tratado.

345 Los productos de goma esponjosa de la presente invención pueden hacerse por cualquier procedimiento conocido para dilatar goma. Un procedimiento adecuado es el de incorporar un agente de soplado a la mezcla de polímero, calentar la mezcla para formar una masa de caucho fundida, activando así el agente de soplado y dilatando el polímero. En tales casos, el agente de soplado se descompone para desprender productos gaseosos, haciendo así que la goma blanda se dilate formando una masa esponjosa.

350

355 Cualquier agente de soplado adecuado puede ser usado. Son ejemplos de adecuados agentes de soplado la p,p'-oxibis(benzosulfonil-hidracida), difenilsulfon-3,3'-disulfonil-hidracida, benceno-1,3-disulfonil-hidracida, bencensulfonil-hidracida, N,N'-dinitrosopentamentilentetramina, N,N'-dimetil-N,N'-dinitrosotereftalamida, diazoaminobenceno, azobisisobutironitrilo, azobisformamida (azodicarbonamida), carbonatos y bicarbonatos de amonio y de sodio, acetato de amonio, nitrato de sodio, peróxido de hidrógeno, urea, resina hidrogenada e hidrocarburos de bajo punto de ebullición, como el n-pentano.

365 Cuando se emplean agentes de soplado que son activados por el calor, es importante que las fases iniciales de molienda o de mezcla sean ejecutadas a una temperatura suficientemente baja para impedir un soplado prematuro. Se ha comprobado que es ventajoso ejecutar la fase de molienda o de  
370 mezcla por debajo de una temperatura de 110° C. A temperaturas superiores a 110° C., algunos de los agentes de soplado mencionados anteriormente serán activados prematuramente, lo que se traduce en un soplado prematuro.

375 También se ha comprobado que los polímeros que contienen enlaces carbono-estaño pueden ser mezclados con otros tipos de polímeros gomosos y usados en la preparación de esponjas de goma soplada de propiedades superiores. Los polímeros que contienen enlaces carbono-estaño pueden ser mezclados con hasta un 75% en peso de goma natural, con polímeros de  
380 dienos conjugados polimerizados en solución de reacción interrumpida por procedimientos clásicos, copolímeros radiales de butadieno y de estireno y polímeros del tipo de emulsión. Las mezclas de varias otras gomas con los polímeros terminados por estaño descritos anteriormente poseen, según se ha comprobado,  
385 características de resistencia a la carga y caracterís-

ticas de deformación permanente a la compresión superiores a las de las esponjas producidas por los procedimientos de la técnica anterior.

390 Las esponjas de goma soplada producidas según la presente invención poseen velocidades de curado muy elevada. Esta propiedad es especialmente deseable en las operaciones comerciales cuando el tiempo requerido para curar las composiciones para goma esponjosa afecta directamente las velocidades de producción, el coste de los productos acabados, etc. En muchos casos, la velocidad de curado de las composiciones de goma esponjosa es muy superior a la velocidad de curado de esponjas hechas con polímeros del tipo de emulsión y varios tipos de goma natural.

400 En la fabricación de esponjas de goma soplada según la presente invención, pueden incorporarse a la receta de la goma esponjosa grandes cantidades de rellenos, agentes de refuerzo, plastificantes, etc. En muchos casos, la cantidad de rellenos, agentes de refuerzo, plastificantes, etc., es superior a la cantidad que puede ser incorporada a las recetas de goma esponjosa que usan polímeros obtenidos por la técnica anterior. Como la presencia de los materiales mencionados anteriormente afecta desfavorablemente la calidad de la esponja soplada, es altamente deseable crear composiciones para goma esponjosa que puedan ser cargadas fuertemente con distintos materiales como arcilla, talco, negro de humo, etc., sin que 410 las propiedades del producto acabado resulten gravemente empeoradas. Las esponjas hechas según la presente invención pueden incluir grandes cantidades de tales materiales sin un importante cambio de la calidad del producto acabado. Así, usando 415 la presente invención, puede hacerse esponjas provistas de superiores propiedades físicas empleando cantidades de rellenos relativamente baratos mayores a las que eran posibles por

326137

los procedimientos anteriormente conocidos.

Las esponjas sopladas fabricadas según la presente invención pueden ser usadas para cualquier aplicación donde se requiera un material amortiguador duradero. Se ha comprobado que las composiciones para goma esponjosa son particularmente útiles en la fabricación de contratapas de alfombra. Como se ha dicho anteriormente, las recetas para goma esponjosa pueden comprender grandes cantidades de rellenos, agentes de refuerzo y plastificantes para producir baratas contratapas de alfombras. Las composiciones para goma esponjosa de la presente invención son excepcionalmente adecuadas para los procedimientos clásicos empleados para hacer contratapas de alfombras. Tales procedimientos clásicos comprenden corrientemente el calandrado de una delgada hoja de la receta de mezcla para goma esponjosa sobre una correa sin fin horizontal de mallas de alambre basto. La correa sin fin atraviesa un horno calentado donde se calienta la delgada lámina de receta de goma para esponja. A medida que la lámina delgada se calienta, se comba y baja en los espacios entre las mallas de alambre, Esto le confiere a la hoja un aspecto de gofrado. Durante la fase de calentamiento, los agentes de soplado contenidos en la receta de goma para esponja son activados y en la hoja aparecen burbujas. El calentamiento cura también la esponja.

Las recetas de goma para esponjas de la presente invención fluyen más fácilmente que las recetas clásicas de goma para esponjas. Esto permite darle mucho más rápidamente a la contratapa de alfombra su aspecto gofreado. Esta mayor capacidad de flujo o de drapeado acoplada a una mayor velocidad de curado permite una obtención de las contratapas de alfombra de goma esponjosa según la invención, mucho más rápida y económica que en el caso de las contratapas hechas empleando

326137

450 recetas de la técnica anterior.

Se indican los ejemplos siguientes para ilustrar formas de realización preferidas de la presente invención. Las materias indicadas en los ejemplos no deberían ser interpretadas en el sentido de una indebida limitación del alcance de la invención descrita anteriormente.

455

En todos los ejemplos, las determinaciones de las propiedades físicas se realizaron de la siguiente manera:

Viscosidad Mooney (ML-4) : fué determinada por el procedimiento ASTM D 1646-61 (viscosímetro Mooney, rotor grande, 100° C., 4 minutos).

460

Soplado (%) : fué determinado restando la densidad final de la densidad original, dividiendo el valor resultante por la densidad primitiva y multiplicando por 100.

Carga para una flexión del 50%, deformación permanente a la compresión e hinchamiento al aceite : fueron determinados por el procedimiento ASTM D 1056-59T.

465

EJEMPLO I

Se prepararon tres distintos tipos de copolímeros de butadieno-estireno. A efectos de identificación, se llaman los polímeros polímero A, polímero B y polímero C. El polímero A era un copolímero al azar, polimerizado en solución, terminado con cloruro estánnico, preparado empleando la receta y las condiciones siguientes:

470

		<u>Partes en peso</u>
475	Butadieno	75
	Estireno	25
	n-hexano	700
	Tetrahidrofurano	1,5
	n-butillitio	0,106
480	Temperatura de iniciación, ° C.	49°
	Temperatura de punta, ° C.	96°
	Tiempo hasta la temperatura de punta, horas	0,5
	Presión, kgs./cm <sup>2</sup>	3,5

326137

485 Al final del período de reacción, se interrumpió la reacción del polímero añadiendo 0,08 p.c.m. (partes cada 100 partes de monómeros) de cloruro estánnico, y se añadió como antioxidante 1 p.c.m. de 2,6-di-tercio-butil-4-metilfenol. Se purificó el polímero al vapor y se secó en aparato de extrusión.

490 El polímero B era un copolímero al azar de butadieno-estireno, polimerizado en solución, terminado con una mezcla de ácidos grasos saturados y sin saturar, preparado empleando la receta y las condiciones siguientes :

		<u>Partes en peso</u>
495	Butadieno	75
	Estireno	25
	n-hexano	700
	Tetrahidrofurano	1,5
	n-butillitio	0,175
500	Divinilbenceno	0,2
	Temperatura inicial, ° C.	49°
	Temperatura de punta, ° C.	96°
	Tiempo hasta la temperatura de punta, horas	0,5
505	Presión, kgs./cm <sup>2</sup>	3,5

510 Al final del período de reacción, se interrumpió la reacción del polímero mediante la adición de 1 p.c.m. (partes cada 100 partes de monómeros) de una mezcla de ácidos grasos C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> saturados y sin saturar, y se añadió como antioxidante 1 p.c.m. de 2,6-di-tercio-butil-4-metilfenol. Se purificó el polímero al vapor y se secó en aparato de extrusión.

515 El polímero C era una goma de butadieno-estireno SBR 1506 polimerizado en una emulsión acuosa. Se preparó el polímero empleando la receta y las condiciones descritas en ASTM D 1419-61T.

Luego se valoraron los polímeros A, B y C en la siguiente receta para contratapas de alfombras :

326137

Partes en peso

520	Polímero	100
	Plastógeno <sup>a</sup>	2
	Aceite ligero para tratamiento Circo <sup>b</sup>	60
	Blanco CCO <sup>c</sup>	130
	Arcilla Dixie <sup>d</sup>	65
525	Carbonato de sodio	15
	Acido estearico	12
	Celógeno OTe	1,5
	Azufre	4
	Oxido de cinc	4
530	Tuads de metilo <sup>f</sup>	1
	Altax <sup>g</sup>	2

a - Mezcla de un ácido sulfónico soluble en aceite y de elevado peso molecular con un aceite parafínico.

b - Aceite inodoro, de color dorado claro, de un peso específico de aproximadamente 0,92 y de una viscosidad de aproximadamente 155 SUS a 100° F.

c - Carbonato de calcio (natural, molido en agua)

d - Carga mineral de caolín de tipo duro y de color blanco a crema.

e - p,p'-oxibis(bencensulfonil-hidracida).

f - Disulfuro de tetrametil-tiuramo.

g - Disulfuro de 2,2'-dibenzotiacilo.

A continuación se indican la viscosidad de los polímeros y de los polímeros compuestos y las propiedades físicas de los materiales curados.

545

T A B L A I

Polímero	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
MI-4, 100° C.: Polímero	32	25	27
Polímero mezclado	2,7	2,0	4,3
<u>Propiedades físicas (curado 10 minutos a 166° C.)</u>			
550 Densidad, g/cm <sup>3</sup>	0,59	0,59	0,60
Soplado, %	59,0	58,5	58,4
Carga con flexión del 50%(27° C.)			
kgs./cm <sup>2</sup>	5,0	2,9	2,7
555 Deformación permanente a la compresión (flexión 50%), %	2,7	3,5	5,0
Hinchamiento al aceite, % de cambio de volumen	40,2	63,9	58,5

Estos datos muestran que la esponja soplada hecha

560 con polímero terminado con cloruro estánnico (polímero A) resistió una carga superior en el 58% a la del polímero B con una flexión del 50%. La esponja soplada hecha con polímero terminado con cloruro estánnico tenía también una menor deformación permanente a la compresión e hinchamiento al aceite que el copolímero polimerizado en solución o el copolímero polimerizado en emulsión, siendo así grandemente superior a estos últimos dos polímeros.

565

EJEMPLO II

Se comparó un polímero similar al polímero A del Ejemplo I con otra porción de polímero C en la siguiente receta de goma esponjosa para automóviles :

570

	<u>Partes en peso</u>
Polímero	100
Negro Thermax <sup>h</sup>	55
Negro Sterling V <sup>i</sup>	15
Blanco CCO <sup>j</sup>	40
575 Aceite para tratamiento ligero Circo <sup>j</sup>	55
Bicarbonato de sodio	15
Oxido de cinc	4,5
Acido estearico	5
Petrolato	2
580 Azufre	2,5
Altax <sup>j</sup>	2
DOTG <sup>k</sup>	0,25
Retardador W <sup>l</sup>	0,75

- 585
- h - Negro de carbón termal medio.
  - i - Negro de horno para aplicaciones generales.
  - j - Como en el Ejemplo I.
  - k - Di-orto-tolilguanidina.
  - l - Acido salicílico con un agente dispersante.

Se indican a continuación la viscosidad de los polímeros y de los polímeros mezclados y las propiedades físicas de los materiales curados:

590

==.==.==.==.==

326137

T A B L A II

Polímero	A	B
595 ML-4, 100° C. : Polímero Polímero mezclado	28 4,5	27 5,5
<u>Propiedades físicas (curado 20 minutos a 157° C.)</u>		
Densidad, g/cm <sup>3</sup>	0,47	0,48
Soplado, %	62,1	61,3
600 Carga con una flexión del 50%(27° C.) kgs./cm <sup>2</sup>	1,16	1,03
Deformación permanente a la compresión (deformación 50%), %	12,7	20,5
Hinchamiento al aceite, % cambio de volumen	86,4	106,0

605 Como en el ejemplo I, estos datos muestran que la goma esponjosa soplada hecha con polímero terminado con cloruro estánnico (polímero A) resistió una carga superior en el 13% a la del polímero C con una flexión del 50% y que la deformación permanente a la compresión quedaba reducida en el 38% y el hinchamiento al aceite del 18,5% en comparación con el copolímero polimerizado en emulsión.

EJEMPLO III

615 Se prepararon tres polímeros para su valoración en una receta de contratapa de alfombra. El polímero D era similar al polímero A del Ejemplo I y fué preparado empleando la receta y las condiciones siguientes:

	<u>Partes en peso</u>
620 Butadieno	75
Estireno	25
n-hexano	800
Tetrahidrofurano	1,5
n-butillitio	0,155
Divinilbenceno	0,04
625 Temperatura inicial, ° C.	48°
Temperatura de punta, ° C.	97°
Tiempo de reacción, minutos	53
Presión del reactor, kgs./cm <sup>2</sup>	3,5

Al final del período de reacción, se interrumpió la

326137

630 reacción del polímero mediante la adición de 0,08 p.c.m. (partes cada 100 partes de monómeros) de cloruro estánnico y se añadió como antioxidante 1 p.c.m. de 2,6-di-tercio-butil-4-metilfenol. Se purificó al vapor el polímero y se secó en aparato de extrusión.

635 El polímero E fué preparado empleando las siguientes receta y condiciones :

	<u>Partes en peso</u>
Butadieno	75
Estireno	25
n-hexano	800
640 Tetrahidrofurano	1,5
n-butillitio	0,141
Temperatura inicial, ° C.	49°
Temperatura de punta, ° C.	97°
Tiempo de reacción, minutos	43
645 Presión del reactor, kgs./cm <sup>2</sup>	3,5

650 Al final del período de reacción, se interrumpió la reacción del polímero mediante la adición de 0,08 p.c.m. (partes cada 100 partes de monómeros) de cloruro estánnico y se añadió como antioxidante 1 p.c.m. de 2,6-di-tercio-butil-4-metilfenol. Se purificó al vapor el polímero y se secó en aparato de extrusión.

El polímero F fué preparado como el polímero C del Ejemplo I.

655 Los copolímeros anteriormente descritos fueron entonces mezclados según la siguiente receta:

Tanda	1	2	3	4	5
Polímero D	50	50	100	---	---
Polímero E	50	---	---	100	---
660 Polímero F	---	50	---	---	100
Plastógeno <sup>m</sup>	2	2	2	2	2
Aceite para tratamiento ligero Circo <sup>m</sup>	60	60	60	60	60
Blanco CCO <sup>m</sup>	130	130	130	130	130
665 Arcilla Dixie <sup>m</sup>	65	65	65	65	65
Bicarbonato de sodio	15	15	15	15	15
Acido estearico	12	12	12	12	12
Celógeno OT <sup>m</sup>	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Azufre	4	4	4	4	4
Oxido de cinc	4	4	4	4	4
670 Tuads de metilo <sup>m</sup>	1	1	1	1	1
Altax <sup>m</sup>	2	2	2	2	2

<sup>m</sup> Como se describe en el Ejemplo I.

Datos de tratamiento y propiedades físicas de la goma esponjosa curada:

675

T A B L A III

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
<u>Datos de tratamiento</u>					
MI-4 mezclado a 100° C.	5,5	4,0	4,0	6,5	4,0
<u>Propiedades físicas (curado 10 minutos a 166° C)</u>					
680 Densidad, g/cm <sup>3</sup>	0,63	0,66	0,61	0,62	0,65
Soplado, %	56,3	54,2	57,6	56,9	54,9
Carga con flexión del 50% (27° C.) kgs./cm <sup>2</sup>	3.5	3.1	2.9	3.0	2.8
685 Deformación permanente a la compresión, %	41.0	45.6	42.3	38.7	45.1

Estos datos muestran que los copolímeros D y E terminados con compuesto de estaño producen gomas esponjosas que tienen propiedades físicas superiores a las producidas con el copolímero F polimerizado en emulsión. Se advierte que en la

690 -tanda 2, cuando el copolímero polimerizado en emulsión fué mezclado con el copolímero en solución terminado con cloruro de estaño, la goma esponjosa resultante sostuvo una carga considerablemente superior, en el 12% aproximadamente, para una flexión del 50%, en comparación con la goma esponjosa hecha

695 con el solo copolímero polimerizado en emulsión.

Más sorprendente todavía es el hecho de que las mezclas de D y de F (tanda 2) sostuvieron una carga de 44,3, superior a D solamente, tanda 3 (41,7), o F solamente, tanda 5 (39,5). Asimismo, una mezcla de D y de E, tanda 1, resistió

700 una carga de 48,2 superior a D solamente, tanda 3 (41,7) o E solamente, tanda 4 (43,2).

EJEMPLO IV

Se hizo una serie de tandas para valorar un copolímero al azar de butadieno, polimerizado en solución y terminado

705 por cloruro de estaño, y un polímero de butadieno-estireno  
 polimerizado en emulsión en una receta de contratapa de al-  
 fombros. El polímero terminado por cloruro de estaño es lla-  
 mado polímero D y fué preparado usando la misma receta y las  
 mismas condiciones indicadas en el Ejemplo III para la pre-  
 710 paración del polímero D.

La goma de butadieno-estireno polimerizada en emul-  
 sión es llamada polímero G y fué preparada de la misma manera  
 que el polímero C del Ejemplo I.

715 Los polímeros D y G fueron mezclados empleando la  
 siguiente receta:

		<u>Partes en peso</u>	
		<u>1</u>	<u>2</u>
	Polímero D	100	--
	Polímero G	--	100
720	Plastógeno <sup>n</sup>	2	2
	Aceite para tratamiento ligero Circo <sup>n</sup>	65	65
	Blanco CCO <sup>n</sup>	115	115
	Arcilla Dixie <sup>n</sup>	115	115
725	Bicarbonato de sodio	15	15
	Acido estearico	12	12
	Azufre	4,5	4,5
	Oxido de cinc	4	4
	Tuads de metilo <sup>n</sup>	1	1
	Altax <sup>n</sup>	2	2

730 <sup>n</sup> Como se describe en el Ejemplo I.

Se indican a continuación los datos de tratamiento  
 y las propiedades físicas de la esponja de goma curada.

==.==.==.==.==

326137

T A B L A IV

	<u>1</u>	<u>2</u>
735	<u>Datos de tratamiento</u>	
	ML-4 mezclado a 100° C.	2,0      3,0
	<u>Datos de propiedades físicas (curado 10 min. a 166° C.)</u>	
	Densidad	0,62      0,60
	Soplado, %	56,9      58,3
740	Carga requerida para una flexión del 50%, kgs./cm <sup>2</sup>	3,5      2,8
	Deformación permanente a la compresión, %	42,2      59,0

745      Estos datos muestran que la goma esponjosa producida con el copolímero en solución terminado por cloruro de estaño (polímero D) tenía unas características de soporte de carga y de deformación permanente a la compresión muy superiores a las de la goma esponjosa hecha con copolímero polimerizado en emulsión (carga superior en un 30% con una flexión del 50%).

750

EJEMPLO V

755

Se hizo una serie de tandas para valorar las composiciones para goma esponjosa soplada hechas con copolímeros, polimerizados en solución de butadieno y de estireno. Se usaron tres distintos tipos de copolímeros. El polímero D era un copolímero interrumpido con cloruro de estaño. Se preparó empleando la misma receta y las mismas condiciones indicadas en el Ejemplo III para el polímero D. El polímero H era un copolímero de tipo radial de butadieno y de estireno y fué preparado usando la siguiente receta y las siguientes condiciones:

==.==.==.==.==.==.==

		<u>Partes en peso</u>
760	Butadieno (cargado a los 30 minutos)	57
	Estireno (cargado el primero)	43
	Ciclohexano	860
	n-butillitio	0,18
765	Presión del reactor, kgs./cm <sup>2</sup>	3,5
	Reacción del estireno :	
	Temperatura inicial, ° C.	50
	Temperatura de punta, ° C.	60
	Tiempo, minutos	30
770	Reacción del butadieno :	
	Temperatura inicial, ° C.	58
	Temperatura de punta, ° C.	76
	Tiempo, minutos	20

775 Como se ha dicho, el estireno fué cargado primero y dejado reaccionar durante 30 minutos, cargándose entonces el butadieno. Al final del período total de reacción, se interrumpió el polímero con 0,1 p.c.m. (partes cada 100 partes en monómeros) de butadieno epoxidizado líquido que contenía un 9% de oxígeno de óxido de etileno y se añadió 1 p.c.m. de 2,6-di-tercio-butil-4-metilfenol como antioxidante. Se purificó con vapor el polímero y se secó en aparato de extrusión. Luego se trató con 37,5 p.c.g. (partes cada 100 partes de goma) de un aceite ASTM tipo 4 de un peso específico de 0,8973 y una viscosidad de 503 SUS a 38° C.

785 El polímero I era un copolímero al azar de butadieno y de estireno y fué preparado usando la siguiente receta y condiciones:

		<u>Partes en peso</u>
790	Butadieno	57
	Estireno	43
	n-hexano	800
	Tetrahidrofurano	3,0
	n-butillitio	0,14
	Divinilbenceno	0,3
795	Temperatura inicial, ° C.	52
	Temperatura de punta, ° C.	61
	Tiempo de reacción, minutos	66
	Presión de reacción, kgs./cm <sup>2</sup>	3,5

Al final del período de reacción, se interrumpió el

326137

800 polímero mediante la adición de 1 p.c.m. (partes cada 100 partes de monómero) de una mezcla de ácidos grasos saturados y sin saturar C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>, y se añadió 1 p.c.m. de 2,6-di-tercio-butil-4-metilfenol como antioxidante. Luego se purificó con vapor el polímero y se secó en aparato de extrusión.

805 El polímero J era un copolímero por bloques de butadieno y de estireno, preparado empleando la siguiente receta y condiciones :

		<u>Partes en peso</u>
810	Butadieno	71,4
	Estireno	28,6
	n-hexano	800,
	n-butillitio	0,215
	Divinilbenceno	0,3
815	Temperatura inicial ° C.	54
	Temperatura de punta. ° C.	67
	Tiempo de reacción, horas	3
	presión del reactor, kgs./cm <sup>2</sup>	3,5

820 Al final del período de reacción, se interrumpió el polímero añadiendo 1 p.c.m. (partes cada 100 partes de monómeros) de una mezcla de ácidos grasos saturados y sin saturar C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> y se añadió 1 p.c.m. de 2,6-di-tercio-butil-4-metilfenol como antioxidante. Se purificó el polímero con vapor y se secó en aparato de extrusión.

825 Los copolímeros anteriormente descritos fueron luego mezclados según la receta siguiente:

==.==.==.==.==.==.==.==.==

	1	2	3	4
Polímero D	80	80	80	100
Polímero H	20 <sup>q</sup>	---	---	---
Polímero I	---	20	---	---
830 Polímero J	---	---	20	---
Negro Thermax <sup>o</sup>	55	55	55	55
Negro Sterling <sup>o</sup>	15	15	15	15
Blanco CCOP <sup>p</sup>	40	40	40	40
Aceite de tratamiento ligero				
835 Circo <sup>p</sup>	55	55	55	55
Bicarbonato de sodio	15	15	15	15
Oxido de cinc	4.5	4.5	4.5	4.5
Acido esteárico	5	5	5	5
Petrolato	2	2	2	2
840 Azufre	2,5	2.5	2.5	2.5
Altax <sup>p</sup>	2	2	2	2
DOTG <sup>o</sup>	0,25	0.25	0.25	0.25
Retardador W <sup>o</sup>	0.75	0.75	0.75	0.75

845 <sup>o</sup> Según se describe en el Ejemplo II  
<sup>p</sup> Según se describe en el Ejemplo I  
<sup>q</sup> Incluidas 5,5 partes de aceite

Los datos de viscosidad y las propiedades físicas de la goma esponjosa curada son los siguientes:

T A B L A V

850	1	2	3	4
<u>Datos de tratamiento</u>				
ML-4 mezclado a 100 <sup>o</sup> C.	3,5	5,5	5,5	5,5
<u>Propiedades físicas (curada 20 minutos a 157<sup>o</sup> C.)</u>				
855 Densidad	0.450	0.442	0.474	0.467
Soplado, %	63.7	64.5	61.8	62.3
Carga con una flexión del 50% (27 <sup>o</sup> C.), kgs./cm <sup>2</sup>	0.99	0.86	1.05	1.19
Deformación permanente, %	18.3	13.0	9.7	10.2

EJEMPLO VI

860 Se hizo una serie de tandas para valorar una mezcla de un copolímero de butadieno y estireno en solución terminado por cloruro de estaño con goma natural en una receta para hacer goma esponjosa. El copolímero terminado con cloruro de estaño es llamado Polímero D. Se preparó empleando la misma  
 865 receta y condiciones indicadas en el Ejemplo III para el po-

326137

límero D. El caucho natural era hoja ahumada núm. 1, premastizada hasta una viscosidad Mooney de 40,5 (ML-4 a 100° C.). Se empleó la siguiente receta para valorar las distintas mezclas :

870	Partes en peso		
	1	2	3
Polímero D	50	75	100
Goma natural	50	25	—
Plastógeno <sup>s</sup>	2	2	2
875 Aceite de tratamiento ligero Circo <sup>s</sup>	60	60	60
Blanco CCO <sup>s</sup>	130	130	130
Arcilla Dixie <sup>s</sup>	65	65	65
Bicarbonato de sodio	15	15	15
Acido estearico	12	12	12
880 Celógeno OT <sup>s</sup>	1.5	1.5	1.5
Azufre	4	4	4
Oxido de cinc	4	4	4
Tuads de metilo <sup>s</sup>	1	1	1
Altax <sup>s</sup>	2	2	2

885 <sup>s</sup> Como se describe en el Ejemplo I.

Se indican a continuación la viscosidad de los polímeros mezclados y las propiedades físicas de la goma esponjosa curada :

T A B L A VI

890	1	2	3
<u>Datos de tratamiento</u>			
ML-4 mezclado a 100° C.	4,0	4,0	4,0
<u>Propiedades físicas (curado 10 minutos a 166° C.)</u>			
895 Densidad, g/cm <sup>3</sup>	0.60	0.55	0.61
Soplado, %	58.3	59.7	57.6
Carga con una flexión del 50% kgs./cm <sup>2</sup> (27° C.)	3.1	3.1	2.9
Deformación permanente a la compresión, %	36.3	38.4	42.3

EJEMPLO VII

900 Se hizo una serie de tandas para comparar las características de flujo y de drapeado de materiales esponjosos que contenían copolímero terminado con cloruro de estaño de butadieno y estireno con las características de flujo de mate-

905 riales esponjosos hechos con un copolímero del tipo de emul-  
 sión de butadieno y de estireno y con caucho natural. El co-  
 polímero terminado por cloruro de estaño es llamado polímero  
 D. Se preparó empleando la misma receta y las mismas condicio-  
 nes indicadas en el Ejemplo III para el polímero D. El copolí-  
 910 mero del tipo de emulsión es llamado polímero C y fué prepara-  
 do empleando la misma receta y las mismas condiciones indica-  
 das en el Ejemplo I para el polímero C. El caucho natural era  
 hoja ahumada núm. 1, premasticada con 0,75 partes en peso de  
 un agente peptizador de xilenotiol cada 100 partes en peso de  
 caucho a una viscosidad Mooney de 20 (ML-4 a 100° C.). Se em-  
 915 pleó la siguiente receta para valorar las características de  
 flujo de los polímeros.

		Partes en peso		
		1	2	3
920	Polímero D	100	—	—
	Polímero C	—	100	—
	Goma natural	—	—	100
	Blanco CCO <sup>t</sup>	165	165	130
	Arcilla Dixie <sup>t</sup>	30	30	65
	Oxido de cinc	4	4	4
925	Acido estearico	6	12	12
	Aceite de tratamiento ligero Circo <sup>t</sup>	60	60	60
	Plastógeno	—	2	2
	MBTS <sup>u</sup>	2.5	2.5	2.5
	Zimato de metilo <sup>v</sup>	1.5	1	1
930	Azufre	4	4	4
	Bicarbonato de sodio	15	15	15
	Celógeno OT <sup>t</sup>	1.5	1.5	1.5

935 <sup>t</sup> Como se describe en el Ejemplo I  
<sup>u</sup> Disulfuro de 2,2'-dibenzotiacilo  
<sup>v</sup> Dimetilditiocarbamato de cinc

Todos los materiales esponjosos mezclados tenían una viscosidad Mooney en mezcla de 6 (ML-4 a 100° C.).

940 Se midieron las características de flujo (tiempo de drapeado) de los materiales mezclados disponiendo el material en hoja sobre una superficie lisa en un espesor de 1,45 mm. Luego se puso un trozo cuadrado de 2,54 cms. del material so-

945 bre la boca de un cilindro graduado de 100 ml, calentado previamente a 171<sup>o</sup> C. en un horno de aire. Se mide la cantidad de cedimiento o drapeado desde la parte superior del cilindro hasta el fondo del material. Se registraron las mediciones por inspección visual. A continuación se indican las características de flujo (tiempo de drapeado). Se indican los valores como distancias en centímetros entre la parte superior del cilindro y el fondo del material a intervalos de un minuto :

	<u>1 min.</u>	<u>2 min.</u>	<u>3 min.</u>	<u>4 min.</u>	<u>5 min.</u>
Tanda 1	0.46	0.91	1.27	--	--
Tanda 2	0.38	0.74	1.09	1.27	--
Tanda 3	0.38	0.66	0.96	0.89	1.24

955 Estos datos muestran que el material esponjoso que contiene el copolímero terminado por cloruro de estaño (tanda 1) poseía características de flujo muy superiores a los materiales que contenían polímeros del tipo de emulsión y caucho natural. Para obtener un grapeado de 1,27 centímetros, se necesitaba un 33% más de tiempo que para el material que contenía polímero del tipo de emulsión; un 66% más de tiempo era necesario para la misma cantidad de drapeado cuando el material contenía caucho natural.

960

965 Todo aquello que sea accesorio en la realización del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utilizadas en la ejecución de la invención deberán tomarse como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las particularidades características.

970 La entidad solicitante se reserva el derecho de obtención de los Certificados de Adición complementarios, por las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera aconse-

326137

jar la práctica.

N O T A :

975

Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la presente invención, así como la forma en que la misma puede ser llevada a la práctica, se hace constar y se reivindican las particularidades sobre las cuales ha de recaer la concesión del privilegio de PATENTE DE INVENCION que se solicita.

980

1). Procedimiento para la obtención de material esponjoso de goma por mezcla de un agente esponjante con un material inicial elastómero y comunicación a dicho material por dicho agente esponjante de una estructura esponjosa o celular, c a r a c t e r i z a d o por comprender el empleo, como material inicial elastómero, de un homopolímero o un copolímero de un dieno conjugado, conteniendo dicho homopolímero o copolímero enlaces químicos carbono-estaño.

985

990

2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de obtenerse dicho homopolímero o copolímero por polimerización del dieno conjugado en solución en presencia de un iniciador órgano-alcalimetálico y por terminarse la reacción de polimerización mediante la adición de un compuesto de estaño.

995

3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) o 2), caracterizado por ser dicho homopolímero o copolímero un homopolímero de un dieno conjugado que contiene de 4 a 12 átomos de carbono por molécula, un copolímero de un tal dieno con

326137

- otro de tales dienos, o un copolímero de un tal dieno conjugado con un hidrocarburo aromático de vinilo.
- 1.000
- 4). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 3), caracterizado por mezclarse un material gomoso diferenciado con dicho homopolímero o copolímero.
- 5). Procedimiento según la reivindicación 4), caracterizado por ser dicho material gomoso un copolímero de butadieno-estireno producido por copolimerización en emulsión, un polímero de dieno conjugado formado en solución, goma natural o un copolímero radial de butadieno-estireno.
- 1.005
- 6). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 5), caracterizado por ser dicho copolímero un copolímero de butadieno-estireno formado en presencia de un iniciador de organolitio.
- 1.010
- 7). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 6), caracterizado por comprender dicho agente esponjante bicarbonato de sodio o p,p'-oxibis-(bencensulfonil hidracida).
- 1.015
- 8). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 7), caracterizado por tener el compuesto de estaño la fórmula  $R_xSnZ_y$ , donde R es un radical alifático saturado, cicloalifático saturado o aromático, o una combinación de estos tipos; ser elegido Z en el grupo constituido por flúor, cloro, bromo, yodo,  $R'-CH=CH-CH_2-$ ,  $-OR''$ ,  $-SR''$ ,  $=O$ ,  $=S$ ,  $-O-R'''$ ,  $O-$  y  $-S-R'''-S-$ , donde R' es hidrógeno, un radical alifático saturado, cicloalifático saturado o aromático, o una combinación de tales tipos, R'' es un radical alifático saturado, cicloalifático saturado o aromático, o una combinación de estos tipos, R''' es un radical de alquileo con el cual el oxígeno o el azufre y el átomo de estaño forman un compuesto cíclico que contiene de 5 a 8 miembros en el anillo; cuando Z es ele-
- 1.020
- 1.025

326137

1.030 gido en el grupo flúor, cloro, bromo, yodo,  $R^1-CH=CH-CH_2-$ ,  
-OR'' y -SR'',  $x$  es un entero comprendido entre 0 y 2 e  $y$  es  
un entero comprendido entre 2 y 4 tal que  $x + y = 4$ , y cuando  
Z es =S, =O, -O-R'''-O- o -S-R'''-S-  $y$  es 1 y  $x$  es 2; estando  
comprendido entre 1 y 12 el número de átomos de carbono en  
1.035 cada uno de R, R' y R''; estando comprendido entre 2 y 12 el  
número de átomos de carbono de R'''; y pudiendo ser iguales  
o distintos R, R' y R''.

9). Procedimiento según cualquiera de las reivindi-  
caciones 1) a 8), caracterizado por ser cloruro estánnico di-  
cho compuesto de estaño.

1.040

10). "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE MATERIAL  
ESPONJOSO DE GOMA".

Todo según queda expuesto en la presente Memoria,  
que consta de treinta y tres hojas foliadas y mecanografiadas  
por una sola cara.

MADRID, 29 de Abril de 1.966.

P. A.

*Modesto P. A.*  
P. F.