

P.- 35.951

Case Nº 6621

30



343920

Memoria descriptiva 343920

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por VEINTI años

a nombre de POLYMER CORPORATION LIMITED

entidad / ~~den~~nacionalidad: canadiense

con domicilio en Sarnia, Ontario, Canada

por: " UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESPUMAS DE
LATEX DE CAUCHO " (clase Internacional C08c)

- 1 -

21.8.67

BAD ORIGINAL



Este invento se refiere a la preparación de espumas de látex de caucho, y más particularmente a la operación de gelificar el látex espumado durante el procedimiento de preparación.

5 Para preparar espumas de látex de cauchos, un látex de alto contenido en sólidos, que normalmente contiene más de 50%, y usualmente más de 60% en peso, de total de sólidos, es combinado con los materiales requeridos, es espumado, moldeado, gelificado, vulcanizado, lavado y secado. Los

10 materiales que han de ser combinados pueden incluir agentes de espumado o de formación de espuma, materiales de carga, antioxidantes, agentes de vulcanización, aceleradores de vulcanización, sensibilizadores del gel, agentes de gelificación, etc. Con el fin de que se puedan obtener espumas de

15 caucho que tengan aceptables propiedades físicas y aceptable aspecto, es necesario que la gelificación tenga lugar antes de que comience la rotura o descomposición de la estructura de la espuma. Para acelerar o intensificar la acción de gelificación, es práctica normal incluir un agente

20 de gelificación secundario, comunmente denominado sensibilizador o sensibilizador del gel, entre los materiales que se combinan para formar el látex. Cuando se producen espumas de látex de caucho moldeadas por el procedimiento Dunlop, los dos agentes gelificadores utilizados con mayor amplitud

25 son el silicato de sodio y el acetato de amonio, y el sensibilizador del gel más popular es un producto de reacción de cloruro de etilo, formaldehído y amoniaco, identificado lo más frecuentemente por la marca registrada "Trimene Base". También se han empleado, como sensibilizadores del gel, guanidinas tales como difenilguanidina, poliaminas de bajo pe-

30

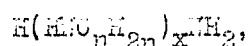
343920



so molecular, tales como trietilenotetramina y tetraetilenopentamina, jabones catiónicos y ciertos fenoles y silicatos solubles en agua. Aunque todos los sensibilizadores del gel antes mencionados tienen una eficacia variable, son deseables mejoras en lo que respecta a su efecto individual sobre una o más de las características o consideraciones, tales como el color comunicado a la espuma de caucho, la cantidad de sensibilizador que se requiere utilizar, la capacidad del látex para formar espuma, la fluidez de la espuma, la estabilidad de la espuma, la toxicidad, el coste y la disponibilidad del compuesto sensibilizador.

Se ha encontrado ahora que se pueden utilizar, en calidad de sensibilizadores de gelificación, polialcohenopoliaminas caracterizadas por un peso molecular medio de viscosidad o medido por viscosidad de aproximadamente 500 a 100.000, para preparar espumas de látex de caucho de grado de blancura mejorado y más bajo coste.

Más específicamente, se ha encontrado que se pueden producir espumas de látex de caucho mejoradas en un procedimiento que comprende combinar, espumar, gelificar y vulcanizar un látex de un polímero cauchoide que contiene al menos aproximadamente 55% en peso de sólidos, por la operación de incluir en el látex espumado, antes de la gelificación de la espuma, un producto de condensación de un compuesto que contiene nitrógeno descrito por la fórmula general



en que n es 1 a 5 y x es 1 a 6, con un compuesto hidrocarbónico alifático C₁ a C₆, que tiene al menos dos grupos reactivos separados, que son susceptibles de reaccionar con ami

343920



nas, al menos uno de los cuales grupos es un átomo de haló-
 geno, estando caracterizado el producto de condensación
 por un peso molecular medio de viscosidad dentro del margen
 de aproximadamente 500 a 100.000, y empleándose este produc-
 to en una cantidad de 0,1 a 1,0 partes en peso por 100 par-
 tes en peso del total de sólidos en el látex sin combinar,
 siendo hechos reaccionar dicho compuesto que contiene nitro-
 geno y dicho compuesto que contiene halogeno en una propor-
 ción molar de 0,5-2,5/1 respectivamente.

Los dos sistemas de gelificación básicos para espu-
 mas de látex de caudo son (1) gelificación en caliente en
 la que la aplicación de calor origina la inversión de fase
 de una espuma, y (2) sistemas de gelificación de acción re-
 tardada en los que la inversión de fases tiene lugar en un
 periodo de tiempo controlable previamente determinado, sin
 ningún cambio sustancial en la temperatura, después de la
 adición del agente gelificador. Las polialcohileno-poliami-
 nas de alto peso molecular del presente invento pueden uti-
 lizarse para sensibilizar la espuma del látex en cada siste-
 ma, pero la aplicación es particularmente evidente o obser-
 vable en los sistemas de acción retardada en los que con
 la mayor frecuencia se emplean, como agentes gelificadores,
 complejos de fluor que actúan como ácidos, tales como fluo-
 silicato de sodio, se encuentren o no en combinación con
 un compuesto que actúa tal como lo hace el óxido de zinc.

Las polialcohileno-poliaminas de alto peso molecu-
 lar pueden ser descritas como compuestos que comprenden
 productos de condensación de compuestos que contienen ni-
 trógeno, descritos por la fórmula general $H(HNC_nH_{2n})_xNH_2$,
 en que n es un número entero, preferiblemente de 1 a 3, y

343920

30 AGO



x es 0 o más y preferiblemente 0 a 6, teniendo los compues-
tos hidrocarbonados alifáticos inferiores, es decir, los C_1
a C_6 , al menos 2 grupos reactivos separados susceptibles
de reaccionar con aminas, al menos uno de los cuales es un
átomo de halógeno. Ejemplos de grupos apropiados que son
susceptibles de reaccionar con aminas son radicales epoxi,
sulfato de hidrógeno, cloro, bromo, etc. Los compuestos ali-
fáticos inferiores preferidos contienen 2 a 3 átomos de car-
bono, y cloro o bromo como halógeno. Como ejemplos de com-
puestos apropiados que contienen nitrógeno, se pueden men-
cionar amoniaco, etilenodiamina, propilenodiamina, dietile-
notriamina, trietilenotetramina, tetraetilenopentamina, pen-
taetilenohexamina, dipropilenotriamina, tributilenotetrami-
na, etc. Los compuestos alifáticos inferiores que contienen
halógeno pueden ser ilustrados por compuestos tales como
1,2-dicloroetano, 1,3-dicloropropano, 1,4-diclorobutano,
1,2-dibromoetano, 1,3-dibromopropano y otros haloalcanos
que contienen preferiblemente un átomo de halógeno en cada
átomo de carbono terminal, epiclorhidrina, epibromhidrina,
alfa-diclorhidrina, etc. Se ha encontrado que los productos
de condensación pueden emplearse en solución en agua o en
alcohol, y pueden encontrarse en forma de base libre o de
halohidrato. Se obtienen productos eficaces cuando se hacen
reaccionar 0,5 a 3,5 moles del compuesto que contiene nitro-
geno por cada mol del compuesto que contiene halógeno, sien-
do la proporción preferida de 1-3/1. Un producto particular-
mente apropiado se obtiene condensando amoniaco con 1,2-di-
cloroetano en una proporción de aproximadamente un mol por
mol, hasta obtener un peso molecular de aproximadamente
500 a 1.500, de forma que contenga una cantidad mínima de

343920



nitrógeno terciario, y aislando el producto en la forma de base libre.

Los agentes sensibilizadores de gelificación pueden aplicarse a la producción de espumas de látex de caucho a partir de látices de alto contenido en sólidos de polímeros cauchoides los cuales, si se desea, pueden ser mezclados con proporciones secundarias de látices de polímeros resinosos. Como ejemplos de polímeros cauchoides, se pueden mencionar homopolímeros de diolefinas conjugadas de bajo peso molecular, tales como butadieno-1,3 isopreno, cloropreno y piperileno-considerándose al caucho natural como un homopolímero de isopreno -, y copolímeros de estas diolefinas conjugadas entre sí, o con uno o más monómeros monoolefínicos copolimerizables, tales como estireno, acrilonitrilo, ácido acrílico, metacrilato de metilo, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, etc. mientras que como polímeros resinosos se pueden mencionar poliestireno, poliacrilonitrilo, policloruro de vinilideno, policloloruro de vinilo, poliacetato de vinilo, poliacrilato de metilo, y copolímeros de los monómeros de los precedentes polímeros resinosos, etc. También están incluidos copolímeros de los precedentes monómeros monoolefínicos con proporciones secundarias de monómeros diolefinínicos y copolímeros de injerto de uno o más de los precedentes monómeros con uno o más de los precedentes polímeros.

Para preparar las espumas de látex de caucho, se pueden emplear los ingredientes y los procedimientos de composición o combinación usuales. Generalmente, la combinación se lleva a cabo en dos etapas: En la primera etapa, el agente de vulcanización y uno o más aceleradores de vulca-

343920



nización son mezclados con el látex. También se pueden añadir en esta etapa otros materiales frecuentemente utilizados, por ejemplo un aceite de tratamiento, o de síntesis, un antioxidante, un jabón, un material de carga, agua y el agente sensibilizador de gelificación, y se deja madurar o curarse al látex combinado, si se desea. Seguidamente, el látex es espumado introduciendo aire en el mismo por batido mediante agitación mecánica, y después que el volumen de la espuma ha subido o crecido hasta el nivel o la extensión deseada, el agente de gelificación es mezclado o amasado a fondo, es decir es combinado con la espuma. Entonces, el látex espumado es vertido en moldes y es dejado gelificar hasta la reticulación a la temperatura ambiente o después de calentar moderadamente hasta aproximadamente 50-45°C. Seguidamente, el gel es vulcanizado elevando la temperatura hasta el nivel deseado, por ejemplo hasta aproximadamente 100°C.

Los compuestos antes mencionados pueden ser incorporados en el látex en las cantidades usualmente empleadas. Así, el látex combinado puede contener, por cada 100 partes en peso de polímero cauchoso vulcanizable, 1 a 5 partes en peso de agente vulcanizador, que es usualmente azufre, 0,5 a 7,5 partes en peso de acelerador de vulcanización, por ejemplo dietilditioocarbamato de zinc y 2-mercaptobenzotiazol de Zinc, 1 a 50 partes de aceite de tratamiento, 0,5 a 2,0 partes de antioxidante, por ejemplo 2,2'-metileno-bis(4-metil-6-terbutilfenol), 0,1 a 5 partes de jabón, por ejemplo jabones de aceite de ricino y de aceite de tall, oleato de potasio etc. 0-200 o más partes de material de carga, por ejemplo arcilla, blanco de España, talco, litopon, etc,

343920



agua cuando se desea reducir el nivel total de sólidos, y sensibilizador de la gelificación. La cantidad que se ha de utilizar del sensibilizador de la gelificación del presente invento puede variar dependiendo del compuesto particular escogido, y puede variar generalmente entre aproximadamente 0,1 y 1,0 partes en peso en seco, es decir sobre una base de 100% de actividad, por 100 partes en peso de total de sólidos en el látex sin combinar. Se prefieren entre aproximadamente 0,2 y 0,6 partes con látices que comprenden copolímeros cauchoides de butadieno y estireno, cuando se utiliza la forma de clorhidrato del producto de condensación de 1,2-dicloroetano y amoniaco. Cuando este producto de condensación se encuentra en la forma de base libre, la cantidad preferida está entre aproximadamente 0,25 y 0,35 partes. Se ha encontrado conveniente, cuando se utiliza la forma de clorhidrato, elevar el pH del compuesto hasta 10,5-11,5 con un álcali fijo tal como hidróxido de potasio, antes de añadir el agente sensibilizador, y el agente sensibilizador deberá añadirse preferentemente en la forma de una solución en agua. La mejor concentración de la solución es variable dependiendo del sensibilizador particular utilizado. Es indeseable la presencia de formaldehído en el sensibilizador ya que se ha encontrado que eleva de forma indeseable la viscosidad y el nivel o cantidad de coágulos en el látex combinado. Los ingredientes de composición o combinación son incorporados normalmente en el látex y en la espuma a la temperatura ambiente, igual que el agente de gelificación tal como se ha indicado anteriormente, se emplean con la mayor frecuencia, en cantidad de agentes de gelificación, fluo silicatos de metal alcalino que actúan como ácidos, y son



empleados usualmente en combinación con óxido de zinc. También se pueden utilizar otros agentes gelificadores que actúan como ácidos, tales como acetato de amonio y sulfato de amonio. Normalmente, se emplean 0,5-5 partes en peso de óxido de zinc y 0,5-5 partes en peso del agente gelificador que actúa como ácido, y en el presente invento parece que la concentración preferida se encuentra entre aproximadamente 2 y 3 partes.

Los siguientes ejemplos ilustran más a fondo al invento y a ciertos aspectos específicos del mismo. Todas las partes están en peso en seco.

Ejemplo I.- Un látex sintético, que tenía un contenido total de sólidos de aproximadamente 65 % en peso, siendo de poliestireno aproximadamente el 15 % de las partículas poliméricas en el látex, y siendo de un copolímero cauchoide de butadieno y estireno, que contenía aproximadamente 22 % de estireno copolimerizado, aproximadamente el 85 % de las partículas poliméricas fue mezclado con látex de caucho natural liberado de amoníaco, según las recetas mostradas en la Tabla I, utilizando dos agentes sensibilizadores de gelificación del presente invento. El sensibilizador A, que se utilizó en forma de una solución al 4,5 % en agua, es el producto de condensación obtenido haciendo reaccionar 1,2-dicloroetano y amoníaco en una proporción molar de 1/2,5. Tenía un peso molecular dentro del margen de aproximadamente 500 a 1.500, contenía aproximadamente 25 % en peso de grupos amínicos primarios y 20 % en peso de grupos amínicos secundarios, y aproximadamente 50 % en peso de grupos amínicos terciarios, principalmente en forma de anillos de piperazina, y fue recuperado en forma de clorhidrato. El sensi-



bilizador D, que se utilizó en forma de una solución al 7,5
% en agua, se obtuvo condensando los mismos reaccionantes
en una proporción molar de 1/1, hasta obtener un peso mole-
cular de aproximadamente 500 a 1.500. Fue recuperado en la
5 forma de base libre y contenía 50 a 70 % de grupos amínicos
terciarios en forma predominantemente no heterocíclica. Se
utilizó trietiltrimetilenotriamina, como sensibilizador de
comparación en forma de una solución al 50 % en agua - sien-
do este un sensibilizador extensamente utilizado, conocido
10 mas popularmente por su marca registrada "Trimene Base".

Los compuestos de látex fueron hechos madurar duran-
te la noche a la temperatura ambiente en una atmosfera con
50 % de humedad antes de la adición del óxido de zinc, y
antes del espumado y de la adición de los agentes gelifica-
15 dores. El espumado se efectuó en un mezclador de Hobart. El
curado se realizó durante 30 minutos en presencia de vapor
vivo, o a presión, para todas las muestras, excepto las 9
y 10, que fueron curadas durante 18 minutos a 165° C en un
horno con circulación forzada de aire. Las espumas de látex
20 de caucho fueron ensayadas tal como se muestra en la Tabla
I

343920



Tabla I

Muestra nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Sólidos de látex sintético	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	50	100	100
Látex natural	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-
Dietiladitioocarbamato de Zinc	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,5	1,5	1,0	1,0	1,0
Mercapto benzotiazol de Zinc	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Azufre	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,5	2,5	2,0	2,0	2,0
Antioxidante	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
oleato de potasio	0,4	0,4	-	-	-	-	0,4	0,4	0,5	0,5	-	-	-
Jabón de aceite de ricino	-	-	-	0,75	0,5	0,5	-	-	-	-	0,75	0,5	0,5
Jabón de aceite de tall	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	1,0	-	-	-
Hidróxido de potasio	-	-	-	0,3	0,3	0,3	-	-	0,2	0,3	0,15	-	0,3
Amoníaco	-	-	0,3	-	-	-	-	-	1,0	1,0	-	-	-
Feldespato	-	-	-	-	-	-	-	-	100	100	-	-	-
Sensibilizador A (base pura)	-	-	0,35	0,35	0,35	0,45	0,55	-	-	0,35	0,22	-	0,35
Sensibilizador B (base pura)	-	-	-	-	-	-	0,15	0,25	0,30	-	-	-	-
Trimene Base (tal como se recibió)	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-
Fluosilicato de sodio	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	-	-	-	2,5	2,5
Acetato de amonio	-	-	-	-	-	-	-	-	κ	κ	-	-	-
Oxido de Zinc	-	-	-	-	-	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	5,0	3,0	3,0
<u>Propiedades de la composición</u>													
Viscosidad-poise	4,0	10,5	2,7	-	-	-	4,0	4,5	21,2	35,4	2,0	-	-
γ de coágulos	0,01	0,3	0,03	-	-	-	-	-	-	-	0,02	-	-
pH	10,7	10,8	10,4	-	-	-	9,9	9,8	11,6	11,7	10,1	-	-

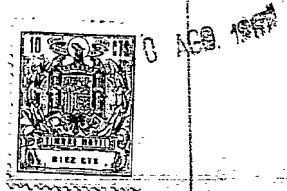
343920

343920

Tabla I

Muestra nº	1	2	3	4	5
Sólidos de látex sintético	100	100	100	100	100
Látex natural	-	-	-	-	-
Dietilditiocarbamato de Zinc	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Mercapto benzotiazol de Zinc	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Azufre	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Antioxidante	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Cleato de potasio	0,4	0,4	-	-	-
Jabón de aceite de ricino	-	-	0,75	0,5	0,5
Jabón de aceite de tall	-	-	-	-	-
Hidróxido de potasio	-	-	0,3	0,3	0,3
Amoníaco	-	0,3	-	-	-
Feldespató	-	-	-	-	-
Sensibilizador A (base pura)	-	0,35	0,35	0,35	0,45
Sensibilizador B (base pura)	-	-	-	-	-
Trimene Base (tal como se recibió)	1,0	-	-	-	-
Fluosilicato de sodio	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25
Acetato de amonio	-	-	-	-	-
Oxido de Zinc	-	-	-	3,0	3,0
<u>Propiedades de la composición</u>					
Viscosidad-poise	4,0	10,5	2,7	-	-
% de coágulos	0,01	0,3	0,03	-	-
pH	10,7	10,8	10,4	-	-

343920



3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
00	100	100	100	100	100	100	100	50	100	100
-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-
1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,5	1,5	1,0	1,0	1,0
1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,5	2,5	2,0	2,0	2,0
1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
-	-	-	-	0,4	0,4	0,5	0,5	-	-	-
0,75	0,5	0,5	0,5	-	-	-	-	0,75	0,5	0,5
-	-	-	-	-	-	1,0	1,0	-	-	-
0,3	0,3	0,3	0,3	-	-	0,2	0,3	0,15	-	0,3
-	-	-	-	-	-	1,0	1,0	-	-	-
-	-	-	-	-	-	100	100	-	-	-
0,35	0,35	0,45	0,55	-	-	-	0,35	0,22	-	0,35
-	-	-	-	0,15	0,25	0,30	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-
2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	-	-	-	2,5	2,5
-	-	-	-	-	-	π	π	-	-	-
-	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	-	3,0	3,0
2,7	-	-	-	4,0	4,5	21,2	35,4	2,0	-	-
0,03	-	-	-	-	-	-	-	0,02	-	-
10,4	-	-	-	9,9	9,8	11,6	11,7	10,1	-	-

343920



304

Tabla I

Muestra nº	1	2	3	4
<u>Tratamiento</u>				
Tiempo hasta la formación de espuma o de espumación-minutos	1,7	2,25	2,25	-
Viscosidad de la espuma-poise	43	43	48	-
Tiempo de gelificación-minutos	7,75	13,0	6,5	-
pH del gel	8,65	9,1	8,7	-
* Margen del gel-partes de acetato de amonio	-	-	-	-
Estructura de la espuma	buena	buena	buena	buena
<u>Propiedades físicas</u>				
Densidad g/l	72	71,56	71,84	-
Deformación por compresión, %	4,0	3,4	7,3	-
Alargamiento en la rotura-%	190	165	160	-
Resistencia a la tracción-kg/cm ²	0,238	0,287	0,308	-
Módulo de compresión con 25% de compresión -kg/cm ²	0,0147	0,0126	0,0168	-
40% de compresión- kg/cm ²	0,0294	0,0259	0,0308	-
50% de compresión- kg/cm ²	0,0462	0,0399	0,0469	-
Deformación permanente-%	2,9	3,0	0,6	-
Pérdida del módulo después de someter a flexión con 25% de compresión-%	-	-	-	-
40% de compresión-%	-	-	-	-
50% de compresión-%	-	-	-	-
Deformación por flexión-%	-	-	-	-

343920

343920

Tabla I

Muestra nº	1	2	3	4	5
<u>Tratamiento</u>					
Tiempo hasta la formación de espuma o de espumación-minutos	1,7	2,25	2,25	-	-
Viscosidad de la espuma-poises	43	43	48	-	-
Tiempo de gelificación-minutos	7,75	13,0	6,5	-	-
pH del gel	8,65	9,1	8,7	-	-
x Margen del gel-partes de acetato de amonio	-	-	-	-	-
Estructura de la espuma	buena	buena	buena	buena	buena
<u>Propiedades físicas</u>					
Densidad g/l	72	71,36	71,84	-	-
Deformación por compresión, %	4,0	3,4	7,3	-	-
Alargamiento en la rotura-%	190	165	160	-	-
Resistencia a la tracción-kg/cm ²	0,238	0,287	0,308	-	-
Módulo de compresión con 25% de compresión -kg/cm ²	0,0147	0,0126	0,0168	-	-
40% de compresión- kg/cm ²	0,0294	0,0259	0,0308	-	-
50% de compresión- kg/cm ²	0,0462	0,0399	0,0469	-	-
Deformación permanente-%	2,9	3,0	0,6	-	-
Pérdida del módulo después de someter a flexión con 25% de compresión-%	-	-	-	-	-
40% de compresión-%	-	-	-	-	-
50% de compresión-%	-	-	-	-	-
Deformación por flexión-%	-	-	-	-	-

343920



4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
,25 -	-	-	2,1	2,2	-	-	2,0	-	-
-	-	-	62	62	-	-	90	-	-
6,5 -	-	-	5,25	6,75	-	-	7,5	-	-
8,7 -	-	-	8,6	8,65	-	-	8,8	-	-
-	-	-	-	-	1,0-	0,8-	-	-	-
ena buena					1,4	1,2			
	buena	buena	regular	buena	buena	buena	buena	buena	buena
1,84 -	-	-	-	76	-	-	79,04	123,2	129,6
7,3 -	-	-	-	6,1	-	-	5,2	5,4	5,9
10 -	-	-	-	215	-	-	265	165	175
0,308 -	-	-	-	0,455	-	-	0,42	0,413	0,511
0,0168 -	-	-	-	0,0245	-	-	0,014	0,0707	0,084
0,0308 -	-	-	-	0,0427	-	-	0,0245	0,126	0,1442
0,0469 -	-	-	-	0,0623	-	-	0,0378	0,1862	0,2121
0,6 -	-	-	-	-	-	-	0,6	6,2	2,0
-	-	-	-	-	-	-	-	8,9	13,3
-	-	-	-	-	-	-	-	7,1	8,7
-	-	-	-	-	-	-	-	0,0	0,0
-	-	-	-	-	-	-	-	3,0	2,6

343920



Estos resultados muestran que se pueden preparar espumas de caucho de excelente calidad con los nuevos sensibilizadores de este invento y que estos tienen la ventaja de ser de color mas blanco que los preparados con el sensibilizador de comparación.

Ejemplo II.- Muestras del látex del Ejemplo I fueron combinadas tal como se muestra en la Tabla II. La maduración se realizó a la temperatura ambiente durante la noche, añadiéndose el óxido de zinc poco antes del espumado y mezclándose fluosilicato de sodio con los compuestos durante el espumado. Los compuestos fueron introducidos continuamente en un mezclador Oakes SM durante una hora en un caudal de aproximadamente 106 kg de espuma húmeda por hora. Al terminarse cada experimento, se examinó el mezclador Oakes y se encontró que contenía poco o ningún coágulo.

Los resultados muestran que la utilización de estos sensibilizadores no causará el ensuciamiento del equipo de espumado, debido a una indeseable inestabilización del látex combinado.

20

343920



TABLA II

	100	100
Sólidos de látex sintético		
Dietilditiocarbamato de zinc	1,0	1,0
Mercaptobenzotiazol de zinc	1,0	1,0
5 Azufre	2,0	2,0
Antioxidante	1,0	1,0
Jabón de aceite de ricino	0,5	0,5
Hidroxido de potasio	0,5	- -
Sensibilizador A	0,55	- -
10 Sensibilizador B	- -	0,50
Oxido de zinc	3,0	3,0
Fluosilicato de sodio	2,5	2,5

Ejemplo III.- Se determinó la eficacia de los sensibilizadores A y B del ejemplo I cuando fueron aplicados a los siguientes látices:

Látex A - un látex de caucho natural de alto contenido en sólidos, que había sido liberado de amoníaco, hasta dejar 0,2 % de amoníaco.

Látex B - un látex de un copolímero cauchoide de butadieno y estireno, que contenía 22 % de estireno copolimerizado, teniendo el látex un contenido total de sólidos de 67 % en peso.

Látex C - un látex de un copolímero cauchoide de butadieno y acrilonitrilo que contenía 20 % de acrilonitrilo copolimerizado, teniendo el látex un contenido total de sólidos de 64 % en peso.

Látex D - un látex artificial preparado a partir de una solución de un homopolímero cauchoide de isopreno que había sido polimerizado en solución para formar un alto porcentaje de configuración cis en su



estructura molecular. El látex tenía un contenido de sólidos de 65 % en peso.

Las recetas de composición o combinación y los resultados están registrados en la Tabla III. El procedimiento de esta serie de ensayos varió con relación a los ejemplos I y II en el hecho de que el óxido de zinc fué añadido durante el espumado.

343920

30 AG



Tabla III

	Latex A		Latex B		Latex C		Latex D	
Sólidos del látex	100	100	100	100	100	100	100	100
Dietilditiocarbamato de Zinc	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Mercaptobenzotiazol de Zinc	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Azufre	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Antioxidante	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Jabón de aceite de ricino	0,75	0,75	0,5	0,5	-	-	0,5	0,5
Hidróxido de potasio	0,15	-	0,15	-	0,3	-	0,3	-
Sensibilizador A	0,15	-	0,25	-	0,45	-	0,25	-
Sensibilizador B	-	0,15	-	0,15	-	0,40	-	0,15
Oxido de Zinc	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Fluosilicato de sodio	1,75	1,75	2,25	2,25	2,50	2,50	2,0	2,0
pH del compuesto	9,3	9,4	10,0	9,6	-	9,8	10,6	10,6
Viscosidad del compuesto-poises	3,0	5,0	0,2	5,0	1,5	2,0	47	25
Tiempo de espumado-minutos	1,8	1,5	2,8	2,3	-	2,2	2,5	1,0
Viscosidad de la espuma-poises	-	-	49	30	33	37	84	29
pH de gelificación	8,3	-	8,7	8,7	8,4	8,7	-	8,3
Tiempo de gelificación-minutos	4,0	4,0	9,2	6,3	13,5	8,5	10	6,8
Estructura de la espuma	bue na	bue na	bue na	bue na	bue na	bue na	re- gu- lar	re- gu- lar

343920



Estos resultados muestran que los sensibilizadores de este invento pueden ser aplicados satisfactoriamente a la preparación de buenas espumas de caucho a partir de una gran variedad de látexes.

o Ejemplo IV.- Se empleó el látex del Ejemplo I para experimentar la eficacia de un cierto número de otros agentes sensibilizadores, abajo descritos.

Sensibilizador C - forma de metilo cuaternario del sensibilizador B

10 Sensibilizador D - forma de base libre del sensibilizador A

Sensibilizador E - Sensibilizador A en forma de una solución en alcohol etílico

Sensibilizador F - Sensibilizador A estando eliminado el amoniaco que no ha reaccionado

15 Sensibilizador G - producto de condensación de epíclorhidrina con tetraetilenopentamina, hechos reaccionar en una proporción molar de aproximadamente 1,6/1, y recuperado en forma de base libre. El margen de pesos moleculares del producto era de aproximadamente
20 500a 50.000.

Sensibilizador H - similar al sensibilizador G pero con un margen de pesos moleculares algo más alto

25 Sensibilizador J - similar al sensibilizador H pero en forma de clorhidrato.

Se siguió el procedimiento de composición o combinación, espumado, gelificación y vulcanización del Ejemplo I, estando registradas las recetas y los resultados en la Ta-
30 bla IV.

343920



Tabla IV

Sensibilizador							
	C	D	E	F	G	H	J
Solidos del látex	100	100	100	100	100	100	100
Dietilditiocarbamato de Zinc	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Mercaptobenzotiazol de Zinc	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Azufre	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Antioxidante	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Oleato de potasio	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Cantidad de sensibilizador	0,29	0,29	0,32	0,15	0,15	0,15	0,32
Oxido de Zinc	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Fluosilicato de sodio	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25
Hidróxido de potasio	-	0,35	0,31	-	-	-	0,31
Viscosidad del compuesto-poises	2,8	4,1	4,1	68	51	27	28
pH del compuesto	9,7	11,4	11,1	10,4	10,2	10,1	11,2
Tiempo de espurnado-minutos	5	2,8	2,0	2,5	2,7	2,5	3,5
Viscosidad de la espuma-poises	67	63	48	60	66	65	55
Tiempo de gelificación-minutos	7,5	13,5	17,5	7,5	8,0	7,0	9,2
pH del gel	8,8	8,5	8,5	8,4	8,3	8,5	8,8
Estructura de la espuma	bue- ne	bue- na	bue- na	bue- na	bue- na	bue- na	bue- na

343920



La presente solicitud que corresponde a la presentada en Canada, el 9 de Agosto de 1.966, con el número 967.438, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

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

1.- Un procedimiento para la preparación de espumas de látex de caucho que comprende combinar, espumar, gelificar, y vulcanizar un látex de un polímero cauchoide que contiene al menos aproximadamente 55 % en peso de sólidos, caracterizado por la operación de incluir en el látex espumado, antes de la gelificación de la espuma, un producto de condensación de un compuesto que contiene nitrógeno, descrito por la fórmula general $H(HNC_nH_{2n})_xNH_2$, en que n es 1 a 3 y x es 0 a 6, con un compuesto hidrocarbonado alifático C_1 a C_5 , que tiene al menos dos grupos reactivos separados que son susceptibles de reaccionar con aminas, al menos uno de los cuales grupos es un átomo de halógeno, estando caracterizado el producto de condensación por un peso molecular medio de viscosidad dentro del margen de aproximadamente 500a 100.000, y empleándose este producto en una cantidad de 0,1 a 1,0 partes en peso por 100 partes en peso del total de sólidos en el látex sin combinar, siendo hechos reaccionar dicho compuesto que contiene nitrógeno y dicho compuesto que contiene halogeno en una proporción molar de

21.8.67

- 19 -

343920



0,5-3,5/1 respectivamente.

2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1, en que el producto de condensación se encuentra en la forma de su base libre o en la forma de clorhidrato.

5 3ª.- El procedimiento de la reivindicación 1, en que el producto de condensación se encuentra en la forma de base libre del producto obtenido condensando amoniaco con 1,2-dicloroetano en una proporción molar de aproximadamente 1/1 y la cantidad del producto de condensación utilizado es
10 de aproximadamente 0,25 a 0,55 partes.

4ª.- El procedimiento de la reivindicación 1, en que el producto de condensación se encuentra en la forma de clorhidrato del producto obtenido condensando amoniaco con
15 1,2-dicloroetano en una proporción molar de aproximadamente 2,5/1, y la cantidad de producto de condensación utilizado es de aproximadamente 0,2-0,6 partes.

5ª.- El procedimiento de la reivindicación 4, en que se incluye en el compuesto de látex suficiente cantidad de álcali fijo para elevar el pH del sistema hasta 10,5-
20 11,5, antes de añadirse dicho producto de condensación.

6ª.- El procedimiento de las reivindicaciones 2, 3 ó 4, en que el polímero cauchoide comprende un monómero diolefínico conjugado de bajo peso molecular, polimerizado.

7ª.- El procedimiento de las reivindicaciones 2, 3 ó 4, en que el látex comprende una proporción principal de polímero cauchoide y una proporción secundaria de polímero resinoso con relación a este.
25

8ª.- El procedimiento de las reivindicaciones 2, 3 ó 4, en que el látex comprende un polímero cauchoide seleccionado entre caucho natural, copolímeros de butadieno y
30



31

estireno, copolímeros de butadieno y acrilonitrilo y mezclas de una proporción principal de copolímero cauchoide de butadieno y estireno con una proporción secundaria de un polímero resinoso de estireno.

5

9º.- El procedimiento de las reivindicaciones 2, 3 ó 4, en que el látex combinado y espumado es hecho gelificarse por la adición de fluosilicato de sodio y óxido de zinc.

10

10º.- El procedimiento de las reivindicaciones 2, 3 ó 4 en que el látex combinado y espumado es hecho gelificarse por la adición de acetato de amonio y óxido de zinc.

15

11º.- El procedimiento de las reivindicaciones 2, 3 ó 4, en que el producto de condensación está caracterizado por un peso molecular medio de viscosidad dentro del margen de aproximadamente 500 a 1.500.

12º.- Un procedimiento para la preparación de espuma de látex de caucho.

20

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

La presente Memoria consta de ventiuna hojas escritas a máquina por una sola cara.

31 AGO. 1968

Madrid,

P.A.

343920

26-8-68
MGM/-