

SECRETARIA DE ECONOMIA
CLASIFICACION N.º C.
CLASE C-08
S.º CLASE D

P.- 45.820
RC 4697/4807

383568

383568



Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de THE DUNLOP COMPANY LIMITED

entidad / ~~de nacionalidad~~ británica

con domicilio en Dunlop House, Ryder Street, St. James's,
Londres, Inglaterra

por: "UN METODO PARA LA PRODUCCION DE LATEX POLIMERO
PREVULCANIZADO" (Clase Internacional C08d)



Esta invención se refiere a la producción de látices polímeros prevulcanizados.

De acuerdo con la presente invención, un método para la producción de un látex polímero prevulcanizado comprende tratar un polímero insaturado en un medio acuoso con peróxido de hidrógeno junto con un activador de peróxido de hidrógeno que no acelera la descomposición del peróxido de hidrógeno para producir oxígeno molecular en las condiciones del tratamiento.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona también un látex polímero prevulcanizado cuando se prepara por el método descrito en el párrafo inmediatamente precedente.

Por el término "látex polímero prevulcanizado" se entiende un látex en el cual las partículas de polímero se han vulcanizado y a partir del cual pueden producirse películas vulcanizadas simplemente por secado.

El peróxido de hidrógeno puede emplearse convenientemente como una solución acuosa de concentración 5 a 65% en peso, p.ej., 30% en peso (peróxido de hidrógeno de 100 volúmenes).

El activador puede ser un compuesto inorgánico que produce un per-ácido o per-sal por reacción con peróxido de hidrógeno en medio acuoso. Por ejemplo, puede ser un óxido inorgánico ácido o anfótero o una sal del mismo. Ejemplos de tales activadores son sales sódicas y potásicas tales como los molibdatos, wolframatos, estannatos, boratos, pervanadatos, metasilicatos (preferiblemente en unión con hidróxido potásico), aluminatos y bicarbonatos, cloruro de litio y ácido bórico. El activador se añade -

30.10.70



adecuadamente al polímero insaturado en forma de solución o dispersión acuosa. La cantidad de tal activador empleada puede ser tan pequeña como 1 milimol por mol de peróxido de hidrógeno. En algunos casos no es necesario añadir activador alguno, ya que el látex polímero no vulcanizado
5 puede contener un tal activador debido a su método de preparación.

Alternativamente, el activador puede ser un compuesto orgánico que produzca un per-ácido o per-sal por reacción con peróxido de hidrógeno en medio acuoso.
10 Ejemplos de un tal activador son ácido fórmico, formaldehído y ácido fluoroacético. Un tal activador puede formarse convenientemente in situ pero puede alternativamente estar preformado, si se desea. Por ejemplo, puede formarse
15 ácido perfórmico por la reacción de formaldehído con peróxido de hidrógeno, preferiblemente en la relación molar 1:2. El per-ácido así formado está presente como un componente de un sistema en equilibrio que comprende agua, peróxido de hidrógeno, ácido orgánico y per-ácido orgánico.

20 El tratamiento del polímero insaturado puede tener lugar en el aire y puede llevarse a cabo convenientemente a la temperatura ambiente. Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo en condiciones que reducen al mínimo la pérdida de oxígeno. Por ejemplo, cuando el tratamiento
25 se lleva a cabo sobre un látex de caucho natural, se ha encontrado ventajoso incluir una pequeña cantidad (p.ej., aproximadamente 0,1% basado en el polímero) de un agente complejante de ion metálico tal como la sal disódica del ácido etilendiamintetraacético. Esto es inhibir los iones
30 metálicos tales como iones de cobre y manganeso presentes en el látex, los cuales, de no hacerlo así, causarían la
30.10.70



rápida descomposición del peróxido de hidrógeno en oxígeno molecular. Este método puede emplearse siempre que se observe una formación excesiva de espuma, lo cual puede atribuirse a la presencia de contaminantes metálicos inde-
 5 seables. Además, cuando se emplea un activador orgánico, la reacción se lleva a cabo preferiblemente en condiciones ácidas a fin de reducir al mínimo la descomposición del peróxido de hidrógeno en oxígeno molecular.

Los polímeros insaturados que pueden tratarse
 10 por el método de esta invención pueden ser adecuadamente cauchos, y ejemplos de polímeros insaturados que pueden tratarse son copolímeros estireno/butadieno, terpolímeros etileno/propileno/dieno, polibutadieno, policloropreno, terpolímeros estireno/butadieno/vinil-piridina, copolíme-
 15 ros butadieno/acrilonitrilo, copolímeros isopreno/acrilonitrilo, copolímeros etileno carboxilado/butadieno, y caucho natural.

Pueden prepararse látices prevulcanizados útiles por mezcla de dos o más polímeros insaturados antes o
 20 después del tratamiento de al menos uno de los polímeros por el método de la presente invención. Por ejemplo, un polímero insaturado, p.ej., un caucho estireno/butadieno, puede tratarse por el método de esta invención y mezclarse luego con otro polímero insaturado, p.ej., caucho natu-
 25 ral. Alternativamente, una mezcla de dos polímeros insaturados, p.ej., caucho estireno/butadieno y caucho natural, puede tratarse por el método de esta invención.

Si se desea, los látices polímeros prevulcaniza-
 dos producidos por el método de esta invención pueden ser
 30 espumados por cualquiera de las técnicas usuales. Por -
 30.10.70



ejemplo, puede conseguirse el espumado por medio de peróxido de hidrógeno que se trata para desprender oxígeno, p. ej., por medio de un catalizador enzimático (procedimiento Talalay), o por una técnica de espumado mecánico.

5 Se ha encontrado que los látices polímeros tratados de acuerdo con esta invención tienen las propiedades de los látices polímeros prevulcanizados. Además, se ha encontrado que los látices polímeros prevulcanizados, en especial las espumas, son capaces de contener una proporción muy alta de un material de carga sin pérdida grave de la elasticidad. Los látices polímeros prevulcanizados tienen frecuentemente propiedades de resistencia mejoradas y una compatibilidad satisfactoria con los látices sin tratar.

10

15 Si se desea, los látices polímeros prevulcanizados pueden vulcanizarse ulteriormente por el empleo de ingredientes de vulcanización convencionales que contienen azufre, p.ej., azufre elemental propiamente dicho. Asimismo, los látices polímeros prevulcanizados pueden hacerse reaccionar con compuestos reactivos tales como isocianatos y resinas aldehídicas, p.ej., resinas de resorcina/formaldehído, si se desea.

20

Los látices polímeros prevulcanizados preparados de acuerdo con esta invención forman películas coherentes con propiedades de tracción satisfactorias y pueden utilizarse con ventaja en una gran diversidad de procedimientos de látex, por ejemplo en adhesivos y recubrimientos y en la fabricación de refuerzos de alfombras, artículos sumergidos, hilos, cintas y espumas esparcidas y moldeadas.

25

30

30.10.70

383568



La invención se ilustra en los Ejemplos que -
siguen:

EJEMPLO I

Se mezcló 1 litro de un látex con 68% de sólidos
5 dos totales de un caucho estireno/butadieno que contenía
25% en peso de estireno (nombre comercial Intex 100) con
2 partes en peso de laurilsulfato sódico y 2 partes en
peso de Pluronic F68 (un condensado de óxido de etileno
y una base hidrofóbica producida por condensación de óxi-
10 do de propileno y propilenglicol, que puede adquirirse de
Wyandotte Chemicals Corp.) por cada 100 partes en peso de
caucho, y se añadieron 60 ml de peróxido de hidrógeno de
100 volúmenes junto con 0,5 g de molibdato potásico en for-
ma de una solución acuosa al 5%. Después de aproximada-
15 mente 4 horas a la temperatura ambiente (aproximadamente
20°C) el látex polímero prevulcanizado resultante se mez-
cló como se muestra en la Tabla I.

TABLA I

		<u>Partes en peso (húmedo)</u>
20	Látex polímero prevulcanizado	200
	Oxido de zinc acuoso al 50%	6
	Dietilditiocarbamato de zinc acuoso al 50% (antioxidante)	1
	Aceite de silicona MS 200	0,7
25	Base de "Trimene" acuosa al 50% (estabilizador de la espuma)	2
	Silicato de aluminio	100 (seco)

La base de trimeno es un producto de reacción
de cloruro de etilo, formaldehído y amoníaco.

Se espumó mecánicamente el látex polímero mez-
30 clado, y se agitaron con el mismo 4 ml de una solución -

30.10.70



acuosa al 20% de acetato amónico (agente de gelificación por el calor). Se extendió la espuma sobre una hoja de arpillera hasta alcanzar una altura de 1 cm y se gelificó por calentamiento con radiación infrarroja. Después de
5 secar a la temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) - la espuma mostró una recuperación satisfactoria de la indentación. De hecho, incluso estando húmeda, la espuma podía cortarse con tijeras sin deformación alguna permanente del borde de corte.

10

EJEMPLO II

Se trataron porciones de 100 g de un látex con 68% de sólidos totales de un caucho estireno/butadieno que contenía 25% de estireno en peso nombre comercial - Intex 100) con 0,05 g de molibdato potásico y 0, 2, 4, 6,
15 8 ó 10 ml de peróxido de hidrógeno de 100 volúmenes a la temperatura ambiente (aproximadamente 25°C). Cuando la reacción fue completa, a juzgar por la desaparición de la coloración rojo clavel del látex ocasionada por la - presencia de la sal permolíbdica, se extendió sobre una
20 placa de vidrio una película de cada látex de un espesor aproximado de 0,5 mm. Las películas se secaron al aire a la temperatura ambiente hasta que se aclararon. Se hinchó luego en tolueno a 30°C durante 24 horas una porción pesada de cada una de las películas. Las películas hincha
25 das se pesaron, calculándose el hinchamiento en volumen y la densidad de reticulación. Los resultados de estos en sayos se dan en la Tabla II.

30.10.70

383568



TABLA II

<u>Experimento Núm.</u>	<u>ml H₂O</u>	<u>Hinchamiento en Volumen</u>	<u>Densidad de Reticulación M⁻¹ x 10⁻⁴</u>
	0	DISUELTO	
5	2	PARCIALMENTE DISUELTO	
	4	17,65	0,17
	6	15,70	0,20
	8	13,45	0,27
	10	10,79	0,39

10

EJEMPLO III

A porciones de 100 g de un látex con 68% de sólidos totales de un caucho estireno/butadieno que contenía 25% de estireno en peso (nombre comercial Intex 100), estabilizado con 3 partes en peso de lauril sulfato sódico por cada 100 partes en peso de caucho, se añadieron peróxido de hidrógeno y formaldehído en la relación molar 2:1 en las cantidades que se indican en la Tabla III. Los reactivos se utilizaron en forma de soluciones 10-molares. Después de 48 horas a la temperatura ambiente (aproximadamente 25°C), una película de cada látex de un espesor aproximado de 0,5 mm se extendió sobre una placa de vidrio y se secó al aire. Una porción pesada de cada película se hinchó luego en tolueno a 30°C durante 24 horas. Las películas hinchadas se pesaron y se calcularon el hinchamiento en volumen y la densidad de reticulación. Los resultados de estos ensayos se dan en la Tabla III.

30.10.70

- 8 -

383568



TABLA III

Experimento Núm.	ml H ₂ O ₂ 10M	ml CH ₂ O 10M	Hinchamiento en Volumen	Densidad de Reticulación Mc ⁻¹ x 10 ⁻⁴
7	0	0	DISUELTO	
8	12	6	17,57	0,17
5 9	16	8	14,17	0,24
10	20	10	13,54	0,26

Las películas preparadas a partir de los látices prevulcanizados de los Ejemplos II y III eran semejantes a cauchos y acusaban una considerable mejora en resistencia y elasticidad en comparación con películas similares colocadas a partir del látex sin tratar.

EJEMPLO IV

Un caucho de estireno/butadieno que contenía 25% de estireno en peso, en forma de una solución al 10% en tolueno, se trató con peróxido de hidrógeno y activador en las proporciones del Experimento Núm. 4 en el Ejemplo II y del Experimento Núm. 9 en el Ejemplo III. No se observó evidencia alguna de reticulación en la solución de polímero, es decir, la solución no gelificó y el polímero recuperado por evaporación del disolvente no mostró diferencia evidente alguna con respecto al polímero recuperado de una solución sin tratar.

EJEMPLO V

A 18 litros de un látex con 68% de sólidos totales de un caucho de estireno/butadieno que contenía 25% de estireno en peso (nombre comercial Intex 100), contenidos en un recipiente de reacción de acero inoxidable encajonado a 16°C, se añadieron 9 g de wolframato sódico (en forma de una solución acuosa al 5%) y 1080 ml de peróxido de hidrógeno de 100 volúmenes. La mezcla se agitó suave-



mente durante 24 horas mientras que transcurría la reacción. Se añadió al látex prevulcanizado resultante una parte en peso de oleato potásico por cada 100 partes en peso de caucho.

5 Se preparó una película de aproximadamente 1,5 mm de espesor a partir del látex colándolo en un molde de acero inoxidable y secándolo al aire a la temperatura ambiente. Tres muestras de ensayo de la película seca se ensayaron a un régimen de alargamiento de 50 cm por minuto después de acondicionarlas durante un mínimo de 24 horas en una atmósfera de temperatura y humedad controladas. Se prepararon y ensayaron de manera idéntica tres muestras de ensayo a partir del látex sin tratar. Los resultados de estos ensayos se dan en la Tabla IV.

15

TABLA IV

	<u>Látex prevulcanizado</u>	<u>Látex sin tratar</u>
Módulo (Kg/cm ²) para una extensión de:		
100%	7,1	6,2
20 300%	8,9	3,9
500%	10,9	-
Alargamiento a la rotura (%)	530	330
Resistencia a la tracción (Kg/cm ²)	11,6	6,2

25 Las muestras de ensayo del látex sin tratar comenzaron a fluir plásticamente al llegar a 100% de alargamiento y cedieron al alargamiento a la rotura indicado, mientras que las muestras de ensayo del látex prevulcanizado no fluían plásticamente y se rompieron bruscamente al llegar al alargamiento a la rotura indicado.

30
30.10.70

EJEMPLO VI

Un litro de un látex con 65% de sólido totales



de un caucho de estireno/butadieno reforzado que contenía 36% de estireno en peso se trató con 10 ml de solución de wolframato sódico al 5% y 60 ml de peróxido de hidrógeno de 100 volúmenes a la temperatura ambiente (aproximadamente 20°C). Diez días más tarde se prepararon películas secas tanto a partir del látex prevulcanizado resultante - como del látex sin tratar, y se ensayaron como en el Ejemplo V. Los resultados de estos ensayos se dan en la Tabla V.

10

TABLA V

	<u>látex prevulcanizado</u>	<u>Látex sin tratar</u>
Módulo (Kg/cm ²) para una extensión de:		
100%	6	10
15 300%	8	7
500%	11	5
Alargamiento a la rotura (%)	1150	1100
Resistencia a la tracción (Kg/cm ²)	59	10

20 Las muestras de ensayo correspondientes al látex sin tratar comenzaron a fluir plásticamente al llegar - aproximadamente a un 100% de alargamiento y a continuación cedieron, mientras que las muestras de ensayo del látex prevulcanizado no fluían plásticamente y se rompieron bruscamente al llegar al alargamiento a la rotura -

25 indicado.

EJEMPLO VII

30 Para ilustrar que el látex prevulcanizado puede vulcanizarse ulteriormente por el uso de ingredientes de vulcanizado convencionales que contienen azufre, el

30.10.70



látex prevulcanizado del Ejemplo VI se mezcló como se muestra en la Tabla VI.

TABLA VI

		<u>Parte(s) en peso (seco)</u>
5	Polímero (como látex)	100
	Oleato potásico (15%)	5
	Azufre (50%)	1,5
	Di-beta-naftil-p-fenilen-diamina simétrica (50%)	1
10	Zinc-mercaptobenzotiazol (50%)	1
	Zinc-dibutilditiocarbamato (50%)	0,5
	Base de "Trimene" (50%)	0,5
	Oxido de zinc (50%)	3
	Cloruro amónico (20%)	6

15 La base de "Trimene" es un producto de reacción de cloruro de etilo, formaldehído y amoníaco.

Los ingredientes se añadieron en forma de dispersiones o soluciones acuosas. La cifra dada entre paréntesis después del ingrediente indica la proporción en peso de ingrediente seco en la dispersión o solución.

20 El látex mezclado se diluyó a 30% de contenido de polímero y se coló en un molde de acero inoxidable de una altura aproximada de 1,5 mm. El molde se calentó con vapor a 100°C durante 2 minutos para gelificar el látex mezclado. La película gelificada se lixivió en agua corriente, se secó a la temperatura ambiente y se calentó con vapor a 100°C durante 10 minutos. La película resultante se ensayó como en el Ejemplo V y los resultados se dan en la Tabla VII.

30 El látex sin tratar del Ejemplo VI se mezcló

30.10.70



también con arreglo a la formulación de la Tabla VI y se preparó una película seca y gelificada de la misma manera que en el caso del látex prevulcanizado. Esta película se calentó con vapor a 100°C durante 90 minutos (el tiempo requerido para obtener una resistencia máxima a la tracción). La película resultante se ensayó como en el Ejemplo V y los resultados se dan en la Tabla VII

TABLA VII

	<u>Látex</u> <u>Prevulcanizado</u>	<u>Látex</u> <u>Sin tratar</u>
Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	125	66
Alargamiento a la rotura (%)	730	510

EJEMPLO VIII

Se trataron 2 l de un látex con 31% de sólidos totales de un caucho estireno/butadieno que contenía 25% de estireno en peso (nombre comercial Intex F28) con 10 ml de solución de wolframato sódico al 5% y 55 ml de peróxido de hidrógeno de 100 volúmenes a la temperatura ambiente (aproximadamente 20°C). Cinco días más tarde, se ajustó el pH del látex prevulcanizado resultante a 9,7 por adición de solución de hidróxido potásico al 10%. Se prepararon películas secas tanto a partir del látex prevulcanizado como del látex sin tratar, y se ensayaron como en el Ejemplo V. Los resultados de estos ensayos se dan en la Tabla VIII.

TABLA VIII

	<u>Látex prevul</u> <u>canizado</u>	<u>Látex sin</u> <u>tratar</u>
Módulo (kg/cm ²) para una extensión de:		
100%	5	6
300%	7	8
500%	9	-

383568



TABLA VIII, contin.

	<u>Látex prevulcanizado</u>	<u>Látex sin tratar</u>
Alargamiento a la rotura (%)	880	410
5 Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	23	9

EJEMPLO IX

Se trataron 500 g de un látex de polibutadieno que contenía 58% de sólidos totales (nombre comercial - Polysar Latex 710) con 5 ml de solución de wolframato sódico al 5% y 25 ml de peróxido de hidrógeno de 100 volúmenes a la temperatura ambiente (aproximadamente 20°C). Cuatro días más tarde, se prepararon películas secas a partir del látex prevulcanizado resultante y del látex -

15 Las muestras de ensayo del látex sin tratar fluían durante la extensión y cedían al llegar a un alargamiento de aproximadamente 500%, mientras que las muestras de ensayo correspondientes al látex prevulcanizado no fluían, y se rompían con una resistencia a la tracción de 10 kg/cm² para un alargamiento de 890%.

EJEMPLO X

500 g de un látex de policloropreno que contenía 58% de sólidos totales (nombre comercial Neoprene - Latex 650) se trataron con 4 ml de solución de wolframato sódico al 5% y 12,5 ml de peróxido de hidrógeno de 100 volúmenes a la temperatura ambiente (aproximadamente 20°C). Dos días más tarde, se prepararon películas secas tanto a partir del látex prevulcanizado resultante como del - látex sin tratar, y se ensayaron como en el Ejemplo V. Los resultados de estos ensayos se dan en la Tabla IX.

30.10.70



TABLA IX

		<u>Látex prevul-</u> <u>canizado</u>	<u>Látex sin</u> <u>tratar</u>
	Módulo (kg/cm ²) para una extensión de:		
5	100%	9	9
	300%	13	13
	500%	23	25
	Alargamiento a la rotura (%)	920	640
10	Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	91	36

EJEMPLO XI

500 g de un látex terpolímero de vinilpiridina/
estireno/butadieno que contenía 41% de sólidos totales -
(nombre comercial Dunlop Vinyl Pyridine Latex) se trataron
con 3 ml de solución de wolframato sódico al 5% y 10 ml
de peróxido de hidrógeno de 100 volúmenes a la temperatura
ambiente (aproximadamente 20°C). Dos días más tarde, se
prepararon películas secas tanto a partir del látex pre-
vulcanizado resultante como del látex sin tratar, y se ensa-
yaron como en el Ejemplo V.

Las muestras de ensayo del látex sin tratar cedie-
ron al llegar a un alargamiento de 850%, con una resisten-
cia a la tracción de sólo 2 kg/cm², mientras que las mues-
tras de ensayo del látex prevulcanizado se rompieron con un
alargamiento de 1075% y una resistencia a la tracción de
7 kg/cm².

EJEMPLO XII

Un litro de un látex con 62% de sólidos totales
de un caucho butadieno/acrilonitrilo que contenía 34% de
acrilonitrilo en peso (nombre comercial Polysar Latex 762)

30.10.70



se trató con 5 ml de solución de hidróxido potásico al 20%,
 10 ml de solución de wolframato sódico al 5% y 40 ml de -
 peróxido de hidrógeno de 100 volúmenes a la temperatura -
 ambiente (aproximadamente 20°C). Dos semanas más tarde, se
 5 prepararon películas secas tanto a partir del látex prevul-
 canizado como del látex sin tratar, Las películas secas se
 calentaron con vapor a 100°C durante una hora, se secaron
 de nuevo a la temperatura ambiente, y se ensayaron como en
 el Ejemplo V. Los resultados de estos ensayos se dan en la
 10 Tabla X.

TABLA X

		<u>Látex prevul- canizado</u>	<u>Látex sin tratar</u>
	Módulo (kg/cm ²) para una extensión de:		
15	100%	7	7
	300%	7	6
	500%	7	4
	Alargamiento a la rotura (%)	1600	1600
20	Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	20	9

Las muestras de ensayo del látex sin tratar -
 fluían y cedían, mientras que las muestras de ensayo del
 látex prevulcanizado no fluían y se rompían bruscamente
 al llegar al alargamiento a la rotura indicado.

25

EJEMPLO XIII

Para ilustrar ulteriormente el campo de activa-
 dores inorgánicos que pueden utilizarse en la invención,
 el látex sin tratar del Ejemplo V se trató con los materia-
 les indicados en la Tabla XI. En cada caso, el activador
 se añadió en medio acuoso y se prepararon películas secas

30
 30.10.70

383568



a partir del látex prevulcanizado resultante, las cuales se ensayaron como en el Ejemplo V. Los resultados de estos ensayos se dan en la Tabla XI, en la cual AR representa el alargamiento de rotura y RT denota la resistencia a la tracción de la película seca.

5

TABLA XI

Adiciones para 1 kg de látex sin tratar Propiedades de la película seca

	<u>Activador</u>	<u>H₂O₂ de 100 volúmenes</u>	<u>AR (%)</u>	<u>RT (kg/cm²)</u>
10	10 ml de estannato sódico al 5%	50 ml	>1600	26*
	20 ml de borato sódico saturado (saturado a 25°C)	50 ml	1330	33
	20 ml de cloruro de litio al 5%	40 ml	1560	27
15	10 ml de pervanadato sódico al 5%	60 ml	120	29
	10 ml de bicarbonato potásico al 10%	50 ml	>1600	17*
	20 ml de metasilicato sódico al 5% (más 15 ml de KOH al 10%)	50 ml	>1600	11*
20	20 ml de aluminato sódico al 5%	25 ml	530	17

*Modulo para 1600% de alargamiento

Estos resultados muestran una mejora notable con respecto a las propiedades de las películas secas preparadas a partir del látex sin tratar. Las muestras de ensayo de los látices prevulcanizados no fluían plásticamente.

25

EJEMPLO XIV

100 g de un látex con 41% de sólidos totales, de pH 11,2, de un terpolímero etileno/propileno/diciclo-

30

30.10.70

383568



pentadieno que contenía 26% de dicitlopentadieno se trata-
ron con 1 ml de solución de wolframato sódico al 5% y 2 ml
de peróxido de hidrógeno de 100 volúmenes a la temperatura
ambiente (aproximadamente 20°C). Tres días más tarde se pre-
pararon películas secas tanto a partir del látex prevulca-
nizado resultante como del látex sin tratar, las cuales se
ensayaron como en el Ejemplo V. Los resultados de estos -
ensayos se dan en la Tabla XII.

TABLA XII

	<u>Látex prevulca-</u> <u>nizado</u>	<u>Látex sin</u> <u>tratar</u>
Módulo (kg/cm ²) para una extensión de:		
100%	11	8
300%	27	20
15 Alargamiento a la ro- tura (%)	460	460
Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	58	34

EJEMPLO XV

Un litro de un látex de caucho estireno carbo-
xilado/butadieno que contenía 54% de sólidos totales (nom-
bre comercial Politone 1097) se trató con 10 ml de solución
de wolframato sódico al 5% y 50 ml de peróxido de hidrógeno
de 100 volúmenes a la temperatura ambiente (aproximadamente
20°C). Se prepararon películas secas tanto a partir del -
látex prevulcanizado resultante como del látex sin tratar,
las cuales se ensayaron como en el Ejemplo V. Los resulta-
dos de estos ensayos se dan en la Tabla XIII.



TABLA XIII

		<u>Látex prevulcanizado</u>	<u>Látex sin tratar</u>
	Módulo (kg/cm ²) para una extensión de:		
5	100%	8	7
	300%	10	10
	500%	16	15
	Alargamiento a la rotura (%)	980	1010
10	Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	58	41

EJEMPLO XVI

Un litro de un látex de caucho natural que contenía 60% de caucho seco y 0,7% de amoníaco se trató con 20 ml de una solución al 5% de la sal disódica del ácido etilendiamintetraacético, 10 ml de solución de wolframato sódico al 5% y 50 ml de peróxido de hidrógeno de 100 volúmenes a la temperatura ambiente (aproximadamente 20°C). Se prepararon películas secas tanto a partir del látex - prevulcanizado resultante como del látex sin tratar, las cuales se ensayaron como en el Ejemplo V. Los resultados de estos ensayos se dan en la Tabla XIV.

TABLA XIV

		<u>Látex prevulcanizado</u>	<u>Látex sin tratar</u>
25	Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	124	78
	Alargamiento a la rotura (%)	1060	870

EJEMPLO XVII

Un litro del látex de caucho sin tratar estireno/butadieno del Ejemplo V se trató con 10 ml de solución de wolframato sódico al 5% y 50 ml de peróxido de hidrógeno.

30.10.70

383568



geno de 100 volúmenes a la temperatura ambiente (aproximadamente 20°C). El látex tratado se mezcló con un peso igual de caucho seco de un látex de caucho natural que contenía 60% de caucho seco, 0,2% de amoniaco y 0,25% de ácido bórico (Mezcla A). Una segunda mezcla se preparó (Mezcla de Control) mezclando pesos iguales de caucho seco del látex sin tratar del Ejemplo V y el látex de caucho natural sin tratar utilizado en la Mezcla A. Un litro de la Mezcla de Control se trató con 50 ml de peróxido de hidrogeno de 100 volúmenes a la temperatura ambiente (Mezcla B). Se prepararon películas secas a partir de la Mezcla A, la Mezcla de Control y la Mezcla B, las cuales se ensayaron como en el Ejemplo V. Los resultados de estos ensayos se dan en la Tabla XV.

TABLA XV

	<u>Mezcla A</u>	<u>Mezcla de Control</u>	<u>Mezcla B</u>
Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	54	14	35*
Alargamiento a la rotura (%)	1220	1080	>1700

*Módulo para 1700% de alargamiento.

Los resultados de la Tabla XV ilustran la mejora obtenida cuando se trata la mezcla del látex (en cuyo caso el activador del peróxido de hidrógeno era ácido bórico - presente en el látex natural) o cuando se trata el componente de látex de caucho estireno/butadieno antes de mezclarlo con el látex natural.

EJEMPLO XVIII

A 1 kg del látex sin tratar del Ejemplo VI se añadieron 10 ml de solución de wolframato sódico al 5% y 10 ml de peróxido de hidrógeno de 100 volúmenes. Se hicieron adiciones incrementales posteriores de 10 ml de peró-

30.10.70

383568



xido de hidrogeno de 100 volúmenes en cada uno de los 2 -
 días inmediatamente siguientes. La reacción se llevó a ca-
 bo en su totalidad a 31°C, y la mezcla de látex se agitó
 suavemente durante 7 horas después de cada adición de pe-
 5 róxido de hidrógeno.

Se prepararon películas secas a partir del látex
 prevulcanizado resultante, las cuales se ensayaron como en
 el Ejemplo V. Los resultados de estos ensayos se dan en la
 Tabla XVI.

10

TABLA XVI

Módulo (kg/cm²) para una
 extensión de:

100%	7
300%	8
500%	10

15

Alargamiento a la rotura (%) 1100

Resistencia a la tracción
 (kg/cm²) 30

EJEMPLO XIX

20

Un kg de un látex con 40% de sólidos totales -
 de un caucho estireno/butadieno que contenía 24% de esti-
 reno en peso (nombre comercial Pliolite 2108) se trató con
 25 ml de peróxido de hidrógeno de 100 volúmenes y 20 ml -
 de solución saturada de borato sódico a la temperatura -
 ambiente (aproximadamente 20°C). Al día siguiente, el lá-
 25 tex prevulcanizado resultante se mezcló como se indica en
 la Tabla XVII y se añadió agua para ajustar el contenido
 de sólidos totales a 20%.

30

30.10.70



TABLA XVII

	<u>Partes en peso (seco)</u>
Látex polímero prevulcanizado	100
Resorcina	11
5 Formaldehído (solución acuosa al 37%)	6
Hidróxido sódico (solución acuosa al 10%)	0,6

El látex mezclado se maduró durante 24 horas a 23°C. Se sumergió luego cordón de nylon (2/1260 denier) en el látex mezclado y se secó durante 2 minutos a 160°C. Se utilizó una composición típica para cubiertas de neumáticos para preparar muestras de ensayo de tracción - transversal para la determinación del comportamiento de adhesión del látex, efectuándose el curado durante 25 minutos a 150°C y siendo la longitud del cordón aglutinado de 1 cm. Se llevaron a cabo diez ensayos.

El látex de caucho sin tratar estireno/butadieno y un látex terpolímero sin tratar de vinilpiridina se mezclaron y evaluaron de idéntica manera. Los resultados medios de los ensayos se dan en la Tabla XVIII.

20 TABLA XVIII

	<u>Fuerza requerida (kg/cm)</u>
Látex prevulcanizado	15,5
Látex de caucho estireno/butadieno sin tratar	10,8
25 Látex terpolímero de vinilpiridina sin tratar	14,9

EJEMPLO XX

4 kg del látex de caucho sin tratar estireno/-butadieno del Ejemplo V se trataron con 40 ml de solución de wolframato sódico al 5% y 240 ml de peróxido de hidrógeno de 100 volúmenes con agitación suave a la temperatura

30
30.10.70



ambiente (aproximadamente 20°C). Al día siguiente, se añadieron 50 ml de solución de hidróxido potásico al 10% al látex prevulcanizado resultante, el cual se mezcló luego como se muestra en la Tabla XIX.

5

TABLA XIX

Parte(s) en peso (seco)

	Látex polímero prevulcanizado	90
	Látex de caucho natural	10
10	Hidróxido potásico (Solución acuosa al 10%)	1
	Dióxido de titanio (dispersión acuosa al 60%)	10
	Oxido de zinc (dispersión acuosa al 50%)	5
	Base de "Trimene" (solución acuosa al 50%)	1

15

El látex de caucho natural contenía 60% de caucho seco y 0,7% de amoníaco.

El látex mezclado se utilizó en el procedimiento para la producción de banda de caucho descrito en la Memoria Descriptiva de la Patente Británica Núm. 957.014.

20

La capa de látex sobre la cinta coaguló en 25 segundos y la banda así formada tenía suficiente resistencia de gel en húmedo para separarse con facilidad de la cinta.

25

El látex sin tratar se mezcló también como se muestra en la Tabla XIX y se utilizó en el procedimiento de la Memoria Descriptiva de la Patente Británica Núm. 957.014 en condiciones idénticas. En este caso, la capa de látex sobre la cinta requirió 60 segundos para coagularse, y la banda así formada tenía una resistencia de gel en húmedo tan deficiente que se desgarraba fácilmente al

30

intentar separarla de la cinta.

30.10.70



EJEMPLO XXI

Un kg de un látex con 44% de sólidos totales de un caucho estireno/butadieno que contenía 46% de estireno en peso (nombre comercial Polysar Latex IV) se trató con

5 10 ml de solución de wolframato sódico al 5% y 20 ml de peróxido de hidrógeno de 100 volúmenes a la temperatura ambiente (aproximadamente 20°C). Se prepararon películas secas tanto a partir del látex prevulcanizado resultante

10 adición de 1 parte en peso de oleato potásico por 100 - partes en peso de caucho, y se ensayaron como en el Ejemplo V. Los resultados de estos ensayos se dan en la Tabla XX.

TABLA XX

	<u>Látex prevulcanizado</u>	<u>Látex sin tratar</u>
Módulo (kg/cm ²) para una extensión de:		
100%	4	5
500%	8	6
20 Alargamiento a la rotura (%)	970	1140
Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	18	7

EJEMPLO XXII

A 43,75 kg del látex de caucho sin tratar estireno/butadieno del Ejemplo V se añadieron 450 g de solución de wolframato sódico al 5% y 1810 ml de peróxido de hidrógeno de 100 volúmenes. La mezcla se agitó suavemente durante 28 horas, en el transcurso de las cuales la temperatura fue de 18 ± 2°C. Se añadieron al látex prevulcanizado resultante 590 ml de solución de hidróxido potásico

25

30

30.10.70

383568



sico al 10%.

Para la preparación de artículos sumergidos, el látex tratado se mezcló como se muestra en la Tabla XXI.

TABLA XXI

	<u>Parte(s) en peso(seco)</u>
5	
Látex polímero prevulcanizado	50
Látex de caucho natural	50
Hidróxido potásico (solución acuosa al 20%)	1
Azufre (dispersión acuosa al 50%)	1
10	
2,2'-metilen-bis (4-etil-6-t-butilfenol) (dispersión acuosa al 50%)	1
Dióxido de titanio (dispersión acuosa al 60%)	10
Base de "Hepteen" (emulsión acuosa al 30%)	0,5
Sal de Zinc de mercaptobenzotiazol (dispersión acuosa al 50%)	1
15	
Dibutilditiocarbamato de Zinc (dispersión acuosa al 50%)	0,1
Oxido de zinc (dispersión acuosa al 50%)	3

El látex de caucho natural contenía 60% de caucho seco y 0,7% de amoníaco. La Base Hepteen es un producto de condensación de heptaldehido y anilina.

Un molde metálico para balones se sumergió en una solución coagulante constituida por 10 partes en peso de nitrato cálcico tetrahidratado y 90 partes en peso de isopropanol, secándose a continuación el depósito. El molde se sumergió en un baño que contenía el látex compuesto de la Tabla XXI, se sacó lentamente del baño y se sumergió nuevamente en la solución coagulante durante 30 segundos. La película coagulada sobre el molde se lavó y se secó. El balón se desprendió del molde sin dificultad y estaba exento de grietas. En un segundo experimento, se

30.10.70



encontró también que el balón seco sobre el molde después de calentarlo con vapor al 100°C durante 30 minutos estaba exento de grietas.

A fines de comparación, el látex sin tratar se mezcló como se muestra en la Tabla XXI y se evaluó de manera idéntica al látex prevulcanizado. En el caso del látex sin tratar, el balón seco se agrietó y no pudo desprenderse del molde sin romperse, y el agrietamiento fue más severo después de calentarlo con vapor.

10 EJEMPLO XXIII

A 4 kg del látex de caucho sin tratar estireno/butadieno del Ejemplo V se añadieron 80 ml de solución saturada de borato sódico y 80 ml de peróxido de hidrógeno de 100 volúmenes. La mezcla se agitó suavemente durante 3 horas, en el transcurso de las cuales la temperatura se mantuvo a 30°C. La formación de espuma fue insignificante.

Se prepararon muestras de espuma de caucho moldeadas a partir del látex tratado resultante utilizando la formulación que se muestra en la Tabla XXII.

20 TABLA XXII

	<u>Parte(s) en peso (seco)</u>
Látex de caucho tratado estireno/butadieno	100
Azufre (dispersión acuosa al 50%)	2
2,2'-metilen -bis(4-etil-6-t-butilfenol) (dispersión acuosa al 50%)	1
25 Sal de zinc de mercaptobenzotiazol (dispersión acuosa al 50%)	1,5
Dietilditiocarbamato de Zin (dispersión acuosa al 50%)	0,5
Amoníaco (solución acuosa al 28%) igual a 0,05% de NH ₃ calculado sobre la mezcla de látex	
30 Óxido de zinc (dispersión acuosa al 50%)	3

30.10.70

383568



TABLA XXII (contn.)

Parte(s) en peso (seco)

Base de "Trimene" (solución acuosa al 50%) 1

5 Silicofluoruro de sodio (dispersión acuosa al 30%) 2

10 El óxido de zinc, la Base de "Trimene" y el silicofluoruro de sodio se añadieron después de espumar mecánicamente el látex y de darle dimensiones de 8,5 x 6 x 3 cm, cubriéndose después con una tapa. Se produjo la gelificación 5 minutos después de la adición del silicofluoruro de sodio, siendo la temperatura de 29°C. Siete minutos después de la gelificación, los moldes se transfirieron a una estufa y se calentaron con vapor a 100°C

15 durante 30 minutos. Se sumergieron luego los moldes en agua fría y las muestras de espuma de caucho se sacaron, se lavaron en agua fría, se hicieron pasar a través de rodillos cubiertos de caucho para expulsar la mayor parte del agua y se secaron en aire a 55°C durante 16 horas. La estructura alveolar de las muestras era excelente.

20 Se llevaron a cabo cinco operaciones de formación de espuma para producir muestras de espuma de caucho de densidad diferente. Dos muestras de cada operación de formación de espuma se ensayaron en densidad y módulo a 40% de compresión, y después una muestra de cada operación

25 de espumado se cortó en 4 probetas de ensayo con iguales dimensiones para la medida de la resistencia a la tracción y del alargamiento de rotura. El módulo de compresión se determinó después de comprimir la muestra al menos en un 60% veinte veces. La resistencia a la tracción y el

30 alargamiento a la rotura se midieron a un régimen de ex-

30.10.70



tensión de 50 cm por minuto.

La densidad media y el módulo de compresión medio obtenidos de cada operación de espumado se representaron gráficamente y por interpolación se encontró que la densidad para un módulo de compresión de 75 g/cm² era 0,112 g/cm³. La resistencia media a la tracción y el alargamiento medio de rotura obtenido para cada operación de espumado se representaron en función de la densidad correspondiente, encontrándose que la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura a una densidad de 0,112 g/cm³ eran, respectivamente, de 610 g/cm² y 170%.

A fines de comparación, el látex de caucho sin tratar estireno/butadieno del Ejemplo V se mezcló como se muestra en la Tabla XXII, excepto que fue necesario aumentar la cantidad de silicofluoruro de sodio desde 2 a 3 partes en peso con objeto de obtener un tiempo de gelificación de 6 minutos (a 27°C), y las muestras de espuma de caucho se prepararon, ensayaron y evaluaron de manera idéntica al látex tratado. La estructura alveolar de las muestras fue muy satisfactoria. La evaluación dió para un módulo de compresión de 75 g/cm² una densidad de espuma de 0,123 g/cm³, una resistencia a la tracción de 520 g/cm² y un alargamiento a la rotura de 190%.

Así pues, la espuma de caucho preparada a partir del látex tratado mostró una reducción de peso (densidad) del 9%, una mejora correspondiente en la resistencia a la tracción de 17% y una disminución correspondiente en el alargamiento a la rotura de sólo una novena parte, con respecto a la espuma de caucho preparada a partir del látex sin tratar, diferencias que son compatibles -

30.10.70



con la naturaleza prevulcanizada del látex tratado.

EJEMPLO XXIV

5 A 2 kg del látex de caucho sin tratar estireno/
butadieno del Ejemplo V se añadieron 40 ml de solución sa-
turada de borato sódico y 40 ml de peróxido de hidrógeno
da 100 volúmenes, y la mezcla se agitó suavemente durante
3 horas a 30°C.

10 El látex tratado resultante se utilizó en un
adhesivo de látex/resina para pegar lona con lona, secán-
dose el adhesivo durante 20 minutos a 120°C. Una parte de
la composición lona/lona se envejeció durante 100 horas
a 70°C, mientras que el resto se mantuvo (sin envejecer)
a la temperatura ambiente. Se determinaron luego las re-
sistencias medias al despegado de las capas en las muestras
15 sin envejecer y envejecidas, en kologramos de fuerza, so-
bre tiras de 5 cm a 5 cm por minuto. Para comparación, el
látex de caucho sin tratar estireno/butadieno se utilizó
y ensayó de idéntica manera. Los resultados de los ensayos
se dan en la Tabla XXIII.

20 TABLA XXIII

	<u>Tratado</u> <u>(kg fuerza)</u>	<u>Sin tratar</u> <u>(kg fuerza)</u>
Sin envejecer	5,54	2,13
Envejecido 100 horas a 70°C.	8,00	5,77

EJEMPLO XXV

25 A 4 kg del látex de caucho sin tratar estireno/
butadieno del Ejemplo V se añadieron 80 ml de solución de
cloruro de litio al 5% y 80 ml de peróxido de hidrógeno
de 100 volúmenes. La mezcla se agitó suavemente durante 3
30 horas, en el transcurso de las cuales la temperatura se

30.10.70

383568



5 mentuvo a 30°C. Al día siguiente, el pH del látex tratado se ajustó a 10,0 (que era el pH del látex sin tratar) por adición de solución de hidróxido potásico al 10%. Se preparó espuma de caucho a partir del látex tratado resultante utilizando la formulación que se muestra en la Tabla XXIV.

TABLA XXIV

	<u>Parte (s) en peso (seco)</u>
10	Látex de caucho tratado estireno/butadieno 100
	Oxido de zinc (dispersión acuosa al 50%) 3
	2,2'-metilen-bis(4-etil-6-t-butilfenol) (dispersión acuosa al 50%) 1
	Base de "Trimene" (solución acuosa al 50%) 0,5
15	Diisocianato (nombre comercial Suprasec DN) 10
	Silicofluoruro de sodio (dispersión acuosa al 30%) 3

20 El diisocianato y el silicofluoruro de sodio se añadieron después de formar mecánicamente la espuma de látex hasta darle cinco veces su volumen original, y se incorporaron a la misma agitando bien. La espuma se vertió en un molde de 1 cm de profundidad y se quitó por raspado el sobrante. Gelificó a los 5 minutos de la adición del silicofluoruro de sodio, siendo la temperatura del aire 23°C. Diez minutos después de la gelificación, la espuma 25 se retiró del molde y se secó al aire a 50°C durante 16 horas. La muestra tenía una estructura alveolar excelente y las depresiones producidas con el dedo desaparecían en 5 segundos.

30 A fines de comparación, el látex de caucho sin tratar estireno/butadieno del Ejemplo V se mezcló como se
30.10.70



muestra en la Tabla XXIV, excepto que se utilizaron 2 partes en peso de silicofluoruro de sodio, en lugar de 3 partes en peso, para obtener un tiempo de gelificación de 5 minutos (a 23°C), y se preparó una espuma de caucho de manera idéntica que en el caso del látex tratado. En este caso, la espuma se retiró del molde con dificultad, 10 minutos después de la gelificación, y la muestra seca no se recuperaba de las depresiones producidas con el dedo ni aun al cabo de 5 horas.

10

EJEMPLO XXVI

Un kg de un látex con 50% de sólidos totales de un caucho estireno/butadieno que contenía 50% de estireno en peso (nombre comercial Politone K.815) se trató con 10 ml de solución de cloruro de litio al 5% y 20 ml de peróxido de hidrógeno de 100 volúmenes a la temperatura ambiente (aproximadamente 20°C).

15

Para evaluación como un látex de refuerzo de alfombras, el látex tratado resultante se mezcló como se muestra en la Tabla XXV.

20

TABLA XXV.

	<u>Parte(s) en peso (seco)</u>
Látex de caucho tratado estireno/butadieno	100
Agente estabilizador/humectante (solución acuosa al 45%) [‡]	0,5
25 Tri-alfa-metilbencilfenol (emulsión acuosa al 70%)	1
Carga (nombre comercial Snowcal 3 ml) (dispersión acuosa al 78%)	340
Agente espesante (solución acuosa al 10%) ^{‡‡}	1

[‡] Nombre comercial Vulcastab HS

30

^{‡‡} Nombre comercial Viscalex AH 10

30.10.70



El látex compuesto, que tenía un contenido de sólidos totales de 69%, se esparció sobre la cara posterior de una alfombra afelpada en proporción de 1030 g (peso húmedo) por metro cuadrado y se secó a 120°C durante 20 minutos. La alfombra reforzada resultante tenía una manipulación excelente, así como una resistencia excelente al agrietamiento.

A fines de comparación, el látex de caucho sin tratar estireno/butadieno se mezcló como se muestra en la Tabla XXV, y el látex compuesto se aplicó a la misma alfombra afelpada de manera idéntica al látex tratado. En este caso, la alfombra reforzada resultante tenía una manipulación y una resistencia al agrietamiento aceptables, esto es, era menos ventajosa que la alfombra reforzada con la composición de látex tratado.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 12 de Septiembre de 1969, bajo el Nº 45017/69 y 29 de Abril de 1970, Nº 20499/70 se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

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

1. Un método para la producción de un látex polimérico prevulcanizado que comprende tratar un polímero in-

30
30.10.70



saturado en un medio acuoso con peróxido de hidrógeno junto con un activador del peróxido de hidrógeno que no acelera la descomposición del peróxido de hidrógeno para producir oxígeno molecular en las condiciones del tratamiento.

5 2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el peróxido de hidrógeno se emplea en forma de solución acuosa de concentración 5 a 65% en peso.

 3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2 en el que el activador es un compuesto orgánico que produce un per-ácido o per-sal por la reacción con peróxido de hidrógeno en medio acuoso.

 4. Un método de acuerdo con la reivindicación 3 en el que el activador es un óxido inorgánico ácido o anfótero o una sal del mismo.

15 5. Un método de acuerdo con la reivindicación 3 ó 4 en el que el activador es una sal de sodio o potasio consistente en un molibdato, wolframato, estannato, borato, pervanadato, metasilicato, aluminato o bicarbonato, o bien cloruro de litio o ácido bórico.

20 6. Un método de acuerdo con la reivindicación 3, 4 ó 5 en el que la cantidad de activador empleada es como mínimo del milimol por mol de peróxido de hidrógeno.

 7. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2 en el que el activador es un compuesto orgánico que produce un per-ácido o per-sal por reacción con peróxido de hidrógeno en medio acuoso.

 8. Un método de acuerdo con la reivindicación 7 en el que el activador es ácido fórmico, formaldehído o ácido fluoroacético.

 9. Un método de acuerdo con cualquiera de las

30
30.10.70



reivindicaciones anteriores en el que dicho tratamiento se efectúa en condiciones que reducen al mínimo las pérdidas de oxígeno.

5 10. Un método de acuerdo con la reivindicación 7 ó 8 en el que dicho tratamiento se lleva a cabo en condiciones acídicas.

10 11. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que está presente durante el tratamiento un agente acomplejante de los iones metálicos.

12. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que está presente durante el tratamiento la sal disódica del ácido etilendiamintetraacético.

15 13. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el polímero insaturado es un copolímero estireno/butadieno, un terpolímero etileno/propileno/dieno, polibutadieno, policloropreno, un terpolímero estireno/butadieno/vinil piridina, un copo
20 límero butadieno/acrilonitrilo, un copolímero isopreno/acrilonitrilo, un copolímero estireno carboxilado/butadieno, o caucho natural.

25 14. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que se mezclan entre sí dos o más polímeros insaturados antes o después de dicho tratamiento de al menos uno de ellos.

30 15. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el látex polímero prevulcanizado resultante de dicho tratamiento tiene estructura alveolar.

30.10.70

25 FEB 1951



5 16.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el látex polímero prevulcanizado resultante de dicho tratamiento se vulcaniza ulteriormente por medio de un ingrediente de vulcanización convencional que contiene azufre.

10 17.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el látex polímero prevulcanizado resultante de dicho tratamiento se hace reaccionar con un isocianato o una resina aldehídica.

15 18.- Un método para la producción de látex polímero prevulcanizado.

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

Esta Memoria consta de treinta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

25 FEB 1951

Madrid,

P.A.

18.1.51
MSG