



PATENTE DE INVENCION

Ref: D 4591/4720 Z/Et.

418710

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la formación de un medio antiadherente para elastómeros.

Int. Cl.:	B29H
-----------	------

Solicitante:

HENKEL & CIE GMBH, entidad alemana, residente en Henkelstrasse 67, 4000 Düsseldorf-Holthausen, República Federal Alemana.

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para la formación de un medio antiadherente para elastómeros naturales y sintéticos, a base de simiésteres de los ácidos sulfónicos y sulfúrico con diaminas.

5.



5. En la fabricación de artículos de goma a partir de caucho natural o sintético son precisos medios antiadherentes que eviten el pegado mutuo de las pellicas o crudos, después de la fabricación de la mezcla de caucho sin vulcanizar, hasta la elaboración ulterior y, por otra parte, que impidan la adherencia de la mezcla de caucho sin vulcanizar con el molde de vulcanización y, como consecuencia, que posibiliten un fácil desmoldeo del vulcanizado.

10. Como medios antiadherentes para elastómeros se han dado a conocer ya un gran número de diversos productos que se clasifican, en una primera aproximación, en dos clases, los medios antiadherentes pulverulentos y los medios antiadherentes líquidos. Como representantes mas conocidos de los medios antiadherentes pulverulentos son de mencionar por ejemplo el talco y el estearato de cinc. El principal inconveniente de dichos medios pulverulentos es el de su producción de polvo, asi como en parte la mala soldabilidad de los crudos tratados con talco o polvo de maiz durante la vulcanización. La formación inconveniente de polvo se trata de prevenir mediante la suspensión en fase acuosa, del medio pulverulento, a través de la cual se pasan entonces las pellicas de mezcla de caucho sin vulcanizar.

15. Las dispersiones de los citados medios pulverulentos presentan asimismo inconvenientes. La tendencia a la sedimentación de los materiales grasos se hace notar en los modernos dispositivos refrigeradores para pellicas, donde el medio antiadherente es pulverizado sobre las pellicas de mezcla de caucho sin vulcanizar, debido a perturbadoras sedimentaciones en las tuberías y obstrucciones en las toberas.

20. Ademas, las dispersiones heterogéneas conducen a diferentes

25.

30.



grados de sedimentación sobre las superficies de las mezclas.

- Otra posibilidad para evitar los citados inconvenientes consiste en prescindir por completo de los medios pulverulentos y emplear medios antiadherentes fluidos, entre los cuales tienen cada vez mayor significado aquellos a base de ácidos grasos, a causa de su comerciabilidad y de la posibilidad de ser empleados en disoluciones acuosas. Tales productos contienen, en general, jabones de sodio o de potasio. También se han propuesto ya sales alcalinas del ácido sulfúrico semiterificado con alcoholes grasos y ácidos naftalinsulfónicos (ver, por ejemplo, Boström, Kautschuk-Handbuch, Verlag Berliner Union, Stuttgart, tomo 2, página 314). Para mejorar la actividad antiadherentes se emplean polímeros solubles en agua, tales como éter de celulosa, carboximetilcelulosa o poliglicoléter. Pero tampoco tales productos satisfacen siempre las exigencias prácticas. Los citados jabones producen, por ejemplo, una disolución fuertemente alcalina que no está exenta de inconvenientes fisiológicos. Los sulfatos y sulfonatos no poseen para todas las superficies de mezcla suficiente actividad humectadora y antiadherente. Por ello en la práctica es preciso utilizar medios antiadherentes fluidos en combinación con medios antiadherentes pulverulentos.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- En muchos casos en los que los medios antiadherentes a base de ácidos grasos no desarrollan una actividad antiadherente suficiente, por ejemplo, como medios de enlucido de moldes, se emplean ante todo aceites de silicona e hidrocarburos fluorados como medios antiadherentes. Dichos productos poseen, junto a elevados precios, el inconveniente de que los restos de medio antiadherente, pegados sobre el vulcanizado, influyen sobre la adherencia de ulteriores medios de acabado
- 25.
- 30.



por recubrimiento o de medios de barnizado subsecuente, e impiden el aglutinado del vulcanizado en un artículo compuesto.

5. Ulteriormente se han propuesto como medios antiadherentes para elastómeros las sales de ácidos olefinsulfónicos, tales como ácidos alfa-sulfocarboxílicos con una longitud de cadena de 8 a 26 átomos de carbono. Como componentes catiónicos de tales sales sirven los metales alcalinos: sodio, potasio, litio, así como calcio, magnesio, amonio, aminas alifáticas de cadena corta con 1 a 4 átomos de carbono, tales como metil-, etil-, propil-, isopropil- y butil-amina, así como alcanolaminas alifáticas de cadena corta, tales como mono-, di- y tri-etanolaminas. Aun cuando tales productos se han mostrado en general muy adecuados como medios antiadherentes para elastómeros, se obtienen también con ellos, en mezclas especiales de elastómeros, problemas de antiadherencia.
- 10.
- 15.

- Existía por lo tanto la tarea de encontrar medios antiadherentes que mostrasen una excelente actividad antiadherente, que no presentasen los inconvenientes de los medios pulverulentos y medios antiadherentes a base de ácidos grasos y aceites de silicona y que, además, fuesen de empleo universal con la misma buena actividad.
- 20.

- Esta tarea se resolvió mediante el empleo, como medios antiadherentes para elastómeros naturales y sintéticos de sales de
- 25.

- a) diaminas primarias, diaminas primarias-secundarias o bien diaminas primarias-terciarias, con una longitud de cadena comprendida entre 2 y 4 átomos de carbono, en las que los grupos amino secundarios o bien terciarios están sustitui
- 30.



dos por restos alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, como componente catiónico y

b) un componente aniónico de fórmula general:



5. en la que X^{-} significa los grupos $-SO_3^{-}$ ó $-OSO_3^{-}$ y R significa un resto orgánico con 6 a 26 átomos de carbono, que puede estar sustituido o interrumpido por heteroátomos.

10. La obtención de las sales de diamina utilizables según la invención puede efectuarse de forma fácil y sencilla por reacción de cantidades equivalentes de las correspondientes diaminas con la cantidad correspondiente de semiéster de ácido sulfónico o sulfúrico en disolución acuosa.

15. Como componente catiónico de las sales utilizables según la invención entran en consideración, en el caso de diaminas primarias, aquellas con una longitud de cadena de 2 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, etilendiamina, propilendiamina-1,2, propilendiamina-1,3, butilendiamina-1,4. Un significado especial tienen las sales de diaminas de una longitud de cadena de 3 átomos de carbono tales como propilendiamina-1,2 y propilendiamina-1,3.

20. Como componentes catiónicos de las sales utilizables según la invención, entran en consideración las diaminas primarias-secundarias así como las diaminas primarias-terciarias con una longitud de cadena comprendida entre 2 y 4 átomos de carbono, tales como por ejemplo 1-metilamino-2-amino-etano,
25. 1-etilamino-2-amino-etano, 1-n-propilenamino-2-amino-etano, 1-n-butilenamino-2-amino-etano, 1-n-hexilamino-2-amino-etano, 1-n-octilamino-2-amino-etano, 1,1-dimetilamino-2-amino-etano, 1,1-dietilamino-2-amino-etano, 1,1-dioctilamino-2-amino-etano,



- 1-metilamino-2-amino-propano, 1-n-butilamino-2-amino-propano, 1,1-dimetilamino-2-amino-propano, 1,1-dipropilamino-2-amino-propano, 1-amino-2-metilamino-propano, 1-amino-2,2-dimetilamino-propano, 1-amino-2-n-hexilamino-propano, 1-metilamino-3-amino-propano, 1-etilamino-3-amino-propano, 1-n-butilamino-3-amino-propano, 1-octilamino-3-amino-propano, 1,1-dietilamino-3-amino-propano, 1,1-dietilamino-3-aminopropano, 1,1-di-n-propilamino-3-aminopropano, 1,1-di-n-hexil-amino-propano, 1,1-dioctil-amino-3-amino-propano, 1-metilamino-4-amino-butano, 1-etilamino-4-amino-butano, 1-i-propilamino-4-amino-butano, 1-octilamino-4-amino-butano, 1,1-dimetilamino-4-amino-butano, 1,1-dibutilamino-4-amino-butano, 1,1-dioctilamino-4-amino-butano. Un significado particular corresponde a las sales del 1,3-diaminopropano, en las que en un grupo amino existe una sustitución por uno o dos restos metilo.

El significado mayor corresponde a las sales de las diaminas primarias.

- El componente aniónico de las sales utilizables según la invención está formado por semiésteres de ácidos sulfónicos o sulfúricos, cuyo resto orgánico contiene de 6 a 26 átomos de carbono. Dicho resto orgánico puede ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática, alifática-aromática y aromática-alifática y llevar además de los grupos semiéster de los ácidos sulfónicos o bien sulfúrico, como ulteriores sustituyentes, grupos hidroxilo, éster o éter. La cadena del resto hidrocarbonado puede estar interrumpida por heteroátomos o bien por grupos que contengan heteroátomos, tales como oxígeno, azufre, grupos imino, grupos éster o llevar enlaces insaturados así como ramificaciones. En el caso de que en el componente aniónico se trate de un ácido sulfónico, el resto

- resto orgánico puede estar formado también por uno o dos núcleos aromáticos, que pueden contener, a su vez, cadenas alifáticas con 4 a 12 átomos de carbono. Ejemplos de componentes aniónicos adecuados son los semiésteres de alquilsulfatos
5. tales como semiésteres de ácido sulfúrico de alcoholes octílico, decílico, dodecílico, palmítico, esteárico, oléico, linoléico, semiésteres del ácido sulfúrico de los productos de adición de óxido de etileno con alcoholes grasos saturados e insaturados, ácidos alquilbencenosulfónicos, cuyo resto alquilo puede contener de 4 a 12 átomos de carbono, ácidos olefinsulfónicos, entre los cuales los ácidos olefinsulfónicos son de interés particular, que pueden obtenerse a partir de alfa-olefinas, ésteres alquílicos de ácidos alfa-sulfocarboxílicos, cuyo resto alquilo muestra de 1 a 4 átomos de carbono,
10. tales como éster O-metílico del ácido alfa-sulfocaprílico, éster O-propílico del ácido alfa-sulfocaprínico, éster O-etílico del ácido alfa-sulfolaúrico, éster O-metílico del ácido graso de coco alfa-sulfohidrogenado, éster O-metílico del ácido alfa-sulfoestearico, éster O-metílico del ácido alfa-sulfopalmítico, éster O-metílico del ácido graso de semillas de palma alfa-sulfohidrogenado, éster O-metílico del ácido graso de sebo alfa-sulfohidrogenado, éster O-metílico del ácido alfa-sulfobehénico.
15. 20.

- La obtención de las sales de diamina utilizables según la invención de los ácidos olefinsulfónicos puede realizarse según procedimientos conocidos en general, por ejemplo, por sulfonación total o parcial de olefinas por medio de trióxido de azufre en mezcla con aire, neutralización del ácido sulfónico obtenido, con las correspondientes diaminas, e hidrólisis. Como olefinas de partida, que pueden emplearse
25. 30.



- para la obtención de los ácidos olefínsulfónicos, pueden citarse los siguientes productos a título de ejemplo: olefinas de cracking con una longitud de cadena comprendida entre C_8 y C_{26} particularmente aquellas de calidad comercial usual, con una longitud de cadena comprendida entre C_{12} y C_{20} ; olefinas Ziegler con una longitud de cadena comprendida entre C_8 y C_{26} , particularmente los productos de longitud de cadena comprendida entre C_{10} y C_{22} . Además pueden mencionarse los productos que contienen olefinas internas, tales como, por ejemplo, las que se obtienen a partir de parafinas por cloración y ulterior deshidrocloración o por isomerización de alfa-olefinas y, ante todo, son adecuados los productos de cadena recta o ramificada con una longitud comprendida entre C_8 y C_{26} , particularmente los productos comerciales usuales, de longitud de cadena comprendida entre C_{12} y C_{20} .

- La obtención de los ésteres de ácidos alfa-sulfocarboxílicos puede realizarse según procedimientos conocidos, por ejemplo, por sulfonación total o parcial de los correspondientes ésteres de alquilo de ácidos grasos por medio de trióxido de azufre. La ulterior elaboración a sales de diaminas se produce entonces por neutralización de los ésteres de O-alquilo de los ácidos alfa-sulfocarboxílicos obtenidos con la diamina correspondiente.

- Las sales de diamina, utilizables según la presente invención, son sorprendentemente claramente solubles en agua, humectan las superficies de caucho no humedecibles en absoluto o solamente con dificultad por otros productos, y poseen una excelente actividad antiadherente incluso para mezclas muy blandas y pegajosas, durante un tiempo muy prolongado. Otra ventaja de las sales de diamina, utilizables según la



- invención, es la fácil eliminación de la película del medio antiadherente por simple lavado con agua, lo cual es ventajoso particularmente en la obtención de artículos de goma confectionados, tales como por ejemplo botas de goma o planchas para suelos de goma y recubrimientos de depósitos.
- 5.
- En el caso de que se vulcanicen mezclas de caucho, tratadas con el medio antiadherente según la invención, bajo presión y calentamiento, no es preciso que los medios antiadherentes sean lavados con anterioridad, puesto que son ampliamente consumidos en la colada de la mezcla de caucho. En el caso de que se vulcanicen, por otra parte, con vapor o aire caliente, los artículos de caucho preformados, se obtienen superficies de vulcanización libres de manchas.
- 10.
- Las sales de diaminas, utilizables según la invención, como medios antiadherentes para elastómeros naturales o sintéticos, se emplean convenientemente en disolución acuosa y con una concentración comprendida entre 0,1 y 10 por ciento en peso, preferentemente comprendida entre 0,2 y 2 por ciento en peso.
- 15.
- Para la obtención de un efecto determinado es posible agregar, de forma conocida, polímeros solubles en agua, formadores de película y que aumentan la viscosidad de la disolución. Entran en consideración, por ejemplo, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, y metilcelulosa. Los productos son empleados usualmente solos, en pureza industrial, sin embargo se pueden emplear mezclas de los compuestos entre sí, así como con emulsiones de aceites de silicona e hidrocarburos fluorados.
- 20.
- 25.
- Aun cuando la principal aplicación de los medios antiadherentes según la invención se prevee en la elaboración de
- 30.



pellicas de mezclas de caucho no vulcanizadas o mezclas crudas, naturalmente es posible una aplicación como medio antiadherente para moldes.

5. Para la obtención de una buena actividad antiadherente entre pellicas de caucho no vulcanizado, se untan, se pulverizan o se remojan éstas en la disolución de los medios antiadherentes. Para su aplicación como medio de untado de los moldes se recubren o pulverizan los moldes de acero, aluminio o de acero cromado, con las disoluciones acuosas y el agua se vaporiza. A las disoluciones se pueden agregar además medios protectores contra la corrosión, formadores de complejos para la eliminación de la dureza del agua y, por ejemplo, determinados compuestos de silicona como inhibidores de la espuma en pequeñas cantidades.

10. Aun cuando, de manera usual, se prefiere agua como medio de disolución para las sales de diamina, aplicables según la invención, es posible, por otra parte, agregar, para determinadas aplicaciones, por ejemplo en botes para pulverización, medios de disolución adicionales orgánicos, tales como cloruro de metileno o alcoholes y cetonas inferiores o sus mezclas.

Los ejemplos siguientes explican el objeto de la invención, sin por ello limitarla en modo alguno.

EJEMPLOS

Ensayo de la actividad antiadherente entre capas

25. La actividad antiadherente de las sales de diamina utilizables según la invención y de los productos de comparación fué ensayada, una vez, en una mezcla pegajosa de caucho natural/caucho regenerado, que al almacenar sin aplicación del medio antiadherente se funde entre sí y, otra vez, en una mezcla de caucho nitrilo de difícil humectabilidad.



Para ello se fabricaron mezclas libres de azufre y de acelerador, de la siguiente composición, en una calandra de dos cilindros.

Mezcla NR/Reg.

5.	Caucho natural (RSS 1)	50 partes en peso
	Caucho natural regenerado	100 partes en peso
	Oxido de cinc activo	5 partes en peso
	Faktis F 10 (de la Fa. Dr. Grandel, Hamburg)	5 partes en peso
	Acido esteárico	1 parte en peso
10.	Fenil- β -naftilamina	1 parte en peso
	Cera microcristalina	1 parte en peso
	Creta	20 partes en peso
	Negro de humo (N 326)	20 partes en peso
	Aceite nafténico	25 partes en peso
15.	<u>Mezcla NBR</u>	
	Caucho nitrilo (28% acrilonitrilo)	100 partes en peso
	Oxido de cinc activo	5 partes en peso
	2-Mercaptobenzotiazol	1,5 partes en peso
	Fenil- β -naftilamina	1,5 partes en peso
20.	N-fenil-N'-isopropil-p-fenilen-diamina	3,5 partes en peso
	Negro de humo (N 550)	40,0 partes en peso
	Acido esteárico	0,5 parte en peso
	Cera microcristalina	3,0 partes en peso
25.	Etterioéter (Plastikator OT, de Farbenfabriken Bayer AG)	20,0 partes en peso

De cada pellica de mezcla recién preparada, de 4 mm de espesor, se cortaron tiras de 5 cm de anchura y 30 cm de longitud. Las tiras se sumergieron, a temperatura ambiente, en una disolución acuosa al 2 % de los compuestos que se citan a continuación. Durante el secado se observó la humecta-



bilidad por medio de la formación de películas y se valoró como sigue:

Nota 1 = humectación correcta, película cerrada.

Nota 2 = humectación moderada, película discontinua en algunos lugares.

5.

Nota 3 = mala humectación, ninguna formación de película.

Tras el secado, se plegaron las tiras durante una hora a temperatura ambiente en forma de z, en un paquete cuya superficie se elevó entonces a 5 x 5 cm y se almacenaron con

10.

1 Kg de carga durante 24 horas a temperatura ambiente. A continuación se desplegó el paquete y la actividad antiadherente se juzgó de la siguiente forma:

Nota 1 = fácil separación, antiadherencia completa.

Nota 2 = difícil separación, antiadherencia completa.

15.

Nota 3 = más del 50 % de antiadherencia, resto rotura del caucho.

Nota 4 = más del 50 % de rotura del caucho.

EJEMPLO 1

20.

Se hizo reaccionar 1 equivalente de éster metílico de ácido graso de semilla de palma alfa-sulfo-hidrogenado, en disolución acuosa, respectivamente con 1,2 equivalentes de etilendiamina, 1,1 equivalentes de propilendiamina-1,2, 1,1 equivalentes de propilendiamina-1,3, 1,1 equivalente de butilendiamina-1,4 y 1,1 equivalentes de hexametildiamina-1,6.

25.

La disolución acuosa clara formada se diluyó al 2 % para ensayar la antiadherencia y se empleó de la forma anteriormente citada. Como comparación se emplearon disoluciones acuosas al 2 % de las sales del éster metílico del ácido graso de semillas de palma alfa-sulfo-hidrogenado con amoníaco, dietil

30.

triamina, n-butilemina y magnesio. Se obtuvieron los siguien



tes resultados:

T A B L A 1

Sal	Humectabilidad		Antiadherencia entre capas	
	NR/Reg.	NBR	NR/Reg.	NBR
Etilendiamina	2	2	2	2
Propilendiamina-1,2	1	1	1	1
Propilendiamina-1,3	1	1	1	1
Butilendiamina-1,4	2	3	2	3
Hexametilendiamina-1,6	3	3	4	4
Amoniaco	3	3	4	4
Dietilentriamina	1	3	4	4
n-Butilamina	1	2	4	4
Magnesio	1	3	4	4

EJEMPLO 2

Se hizo reaccionar 1 equivalente de un producto de sulfonación de alfa-olefinas con 15 a 18 átomos de carbono en disolución acuosa respectivamente con 1,2 equivalentes de propilendiamina-1,2, 1,2 equivalentes de propilendiamina-1,3 y 1,2 equivalentes de hexametilendiamina-1,6. La disolución acuosa clara obtenida fué diluida al 2 % para ensayar la antiadherencia entre capas y se emplearon de la forma anteriormente descrita en comparación con sales de sodio, magnesio, cinc, trietilamina, n-butilamina y dietilentriamina del citado producto de sulfonación. La calificación de la actividad antiadherente obtenida está resumida en la siguiente tabla 2.



T A B L A 2

Sal	Humectabilidad		Antiadherencia entre capas	
	NR/Reg.	NBR	NR/Reg.	NBR
Propilendiamina-1,2	1	2	1	2
Propilendiamina-1,3	1	1	1	1
Hexametilendiamina-1,6	2	3	2	2
Trietileminá	2	2	4	3
n-Butilamina	2	3	4	2
Dietilentriamina	1	2	4	4
Magnesio	1	3	2	2
Cinc	1	2	4	4
Sodio	2	3	3	3

EJEMPLO 3

Para el ensayo de la antiadherencia entre capas se emplearon en este ejemplo las siguientes disoluciones:

5. a) Disolución acuosa al 2 %, clara de sulfato de magnesio y alcohol graso C₁₂₋₁₄.
- b) Disolución acuosa al 2 %, clara, de sulfato de magnesio y 2-etil-alcohol graso C₁₂₋₁₄.
10. c) Disolución acuosa al 2 %, clara, de la sal del semiéster sulfato de e-etil-alcohol graso C₁₂₋₁₄ con propilendiamina-1,3.
- d) Disolución en agua/isopropanol 1:1, al 2 %, de la sal del semiéster sulfato de alcohol graso C₁₂₋₁₄ con propilendiamina-1,3.



T A B L A 3

Sal	Humectabilidad		Antiadherencia entre capas	
	NR/Reg.	NBR	NR/Reg.	NBR
A	1	1	3	3
B	1	1	2	2
C	1	1	1	1
D	1	1	2	1

EJEMPLO 4

5. Se hizo reaccionar 1 equivalente de ácido p-dodecil-bencenosulfónico técnico, respectivamente, con 1,1 equivalentes de etilendiamina, 1,1 equivalente de propilendiamina-1,3 así como, por otra parte, con respectivamente 1,1 equivalentes de hidróxido de magnesio, hidróxido de cinc e hidróxido de aluminio. Para el ensayo de antiadherencia entre capas se prepararon disoluciones al 2 %, en una mezcla, a volúmenes iguales de isopropanol y agua. Los resultados del ensayo están resumidos en la tabla 4 siguiente.
- 10.

T A B L A 4

Sal	Humectabilidad		Antiadherencia entre capas	
	NR/Reg.	NBR	NR/Reg.	NBR
Etilendiamina	1	1	2	3
Propilendiamina-1,3	1	1	2	2
Magnesio	1	1	3	4
Cinc	1	1	3	3
Aluminio	1	1	3	4



EJEMPLO 5

5. Este ensayo sirve para comparar con otras sales de diaminas, que no corresponden a la invención, cuyo componente aniónico contiene en lugar de un grupo $-SO_3^-$ ó $-OCO_3^-$ un grupo $-COO^-$. El resultado de la antiadherencia entre capas muestra claramente que los productos son inadecuados para este fin. Los productos de comparación se obtuvieron por reacción de cantidades equivalentes de propilendiamina-1,3 con ácido caprílico, láurico y caprínico en disolución acuosa y se ensayaron en forma de una disolución acuosa al 2 %. El resultado del ensayo puede deducirse de la tabla 5 siguiente.

T A B L A 5

Sal del ácido	Humectabilidad		Antiadherencia en tre capas	
	NR/Reg.	NBR	NR/Reg.	NBR
Caprílico	2	3	4	4
Láurico	1	1	4	4
Caprínico	1	1	4	4

15. Los siguientes ensayos muestran que las sales de diamina según la invención pueden emplearse con buen resultado también como medio antiadherente para moldes. Para el ensayo se preparó un fundido de poliuretano de la siguiente composición:

Poliesterpoliuretano blando

100 g de poliéster lineal (producto comercial Desmophen 2000^R de Farbenfabriken Bayer AG)

15 g de naftilen-1,5-diisocianato (producto comercial Desmodur 15^R de Farbenfabriken Bayer AG)

20.



2,3 g de una mezcla al 80 % de Vernetzer B y al 20 % de Vernetzer TR (producto comercial de Farbenfabriken Bayer AG).

5. De los materiales en bruto mencionados se formó, con las proporciones de mezcla indicadas, en forma usual, una mezcla a temperatura elevada según las indicaciones del suministrador de los productos brutos y se vertió en moldes de acero que se habían limpiado intensamente de antemano y, tras la limpieza, se untaron dos veces con las disoluciones indicadas en la tabla siguiente. Antes de la colada se precalentaron los moldes entre 100 y 110°C. La temperatura de la masa de poliuretano ascendió aproximadamente a 130°C en el momento de la colada. El endurecido de la masa de poliuretano se verificó durante 3 horas a 110°C. A continuación se desmoldeó en cada caso y se valoró subjetivamente la fuerza necesaria para el desmoldeo. Los resultados del ensayo están dados en la tabla siguiente, donde la nota 1 significa fácil despegado total, y la nota 2 significa, difícil despegado total.
- 10.
- 15.
20. Como medios de desmoldeo se emplearon los productos indicados en la tabla 6 siguiente, en forma de disolución acuosa al 0,5 %, y dieron los siguientes resultados.

T A B L A 6

Sales	Despegado de los moldes
Sal de propilendiamina-1,3 del éster metílico del ácido graso de semillas de palma alfa-sulfo-hidrogenado	1

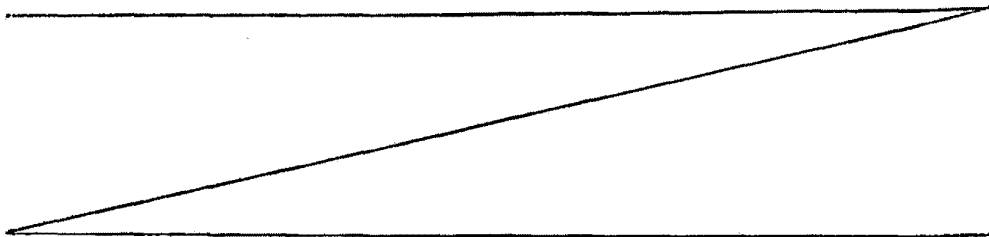


TABLA 6 (Continuación)

Sales	Despegado de los moldes
Sal de butilendiamina-1,4 del éster metílico del ácido graso de semillas de palma alfa-sulfo-hidrogenado	2
Sal de propilendiamina de un ácido alfa-C ₁₅₋₁₈ olefinsulfónico	2
Sal de butilendiamina-1,4 de un ácido alfa-C ₁₅₋₁₈ olefinsulfónico	2

EJEMPLO 6

Se hizo reaccionar 1 equivalente de éster metílico del ácido graso de semillas de palma alfa-sulfo-hidrogenado en di-
solución acuosa, respectivamente con 1,1 equivalentes de 1-me-
5. tilamino-3-amino-propano y 1,1-dimetilamino-3-amino-propano.
Las disoluciones acuosas claras obtenidas se diluyeron para
el ensayo de antiadherencia entre capas al 2 % y se utiliza-
ron de la forma anteriormente citada. Para comparación se
emplearon disoluciones acuosas al 2 % de las sales del éster
10. metílico del ácido graso de semillas de palma alfa-sulfo-hi-
drogenado con amoniaco, dietilentriamina, n-butilamina y mag-
nesio. Se obtuvieron los siguientes resultados.





T A B L A 7

Sal	Humectabili- dad		Antiadheren- cia entre ca- pas	
	NR/Reg.	NBR	NR/Reg.	NBR
1-Metilamino-3-amino-propano	1	1	1	1
1,1-Dimetilamino-3-amino-propa- no	1	1	1	1
Amoniaco	3	3	4	4
Dietilentriamina	1	3	4	4
n-Butilamina	1	2	4	4
Magnesio	1	3	4	4

EJEMPLO 7

5. Se hizo reaccionar 1 equivalente de un producto de sulfonación de alfa-olefinas con 15 a 18 átomos de carbono, en disolución acuosa, respectivamente con 1,2 equivalentes de 1-metilamino-3-amino-propano y 1,1-dimetilamino-3-amino-propa-
no.

10. Las disoluciones acuosas claras obtenidas se diluyeron para el ensayo de antiadherencia entre capas al 2 % y se emplearon como se ha descrito anteriormente en comparación con sales de los productos de sulfonación anteriormente citados y sales de sodio, magnesio, cinc, trietilamina, n-butilamina y dietilentriamina, los valores de la actividad antiadherente obtenidos están resumidos en la tabla 8 siguiente.



T A B L A 8

Sal	Humectabilidad		Antiadherencia entre capas	
	NR/Reg.	NBR	NR/Reg.	NBR
1-Metilamino-3-amino-propano	1	1	1	1
1,1-Dimetilamino-3-amino-propano	1	2	1	1
Trietilamina	2	2	4	3
n-Butilamina	2	3	4	2
Dietilentriamina	1	2	4	4
Magnesio	1	3	2	2
Cinc	1	2	4	4
Sodio	2	3	3	3

EJEMPLO 8

Para el ensayo de la antiadherencia entre capas se emplearon en este ejemplo las siguientes disoluciones:

5. a) Disolución acuosa, clara, al 2 % de sulfato de magnesio y alcohol graso C₁₂₋₁₄.
- b) Disolución acuosa, clara, al 2 % de sulfato de magnesio y de 2-etil-alcohol graso C₁₂₋₁₄.
10. c) Disolución acuosa clara, al 2 % del semiéster sulfato de 2-etil-alcohol graso C₁₂₋₁₄ con 1-metil-amino-3-amino-propano.
- d) Disolución acuosa clara, al 2 % del semiéster sulfato de 2-etil-alcohol graso C₁₂₋₁₄ con 1,1-dimetil-amino-3-amino-propano.
15. e) Disolución en agua/isopropanol 1:1 al 2 % del semiéster sulfato de alcohol graso C₁₂₋₁₄ con 1-metil-3-amino-propano.



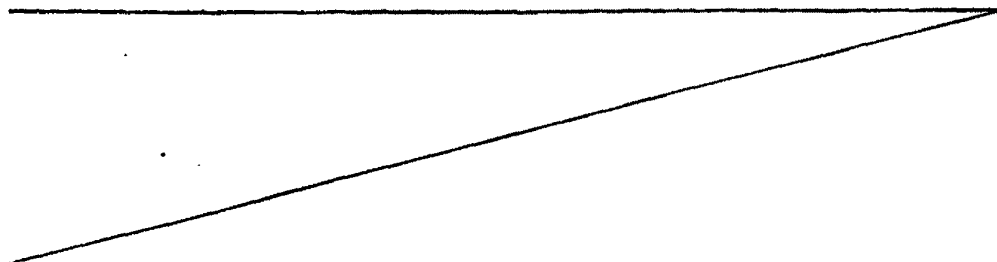
f) Disolución en agua/isopropanol 1:1 al 2 % de la sal del semiéster sulfato de alcohol graso C₁₂₋₁₄ con 1,1-dimetilamino-3-amino-propano.

T A B L A 9

Sal	Humectabilidad		Antiadherencia entre capas	
	NR/Reg.	NBR	NR/Reg.	NBR
A	1	1	3	3
B	1	1	2	2
C	1	1	1	1
D	1	1	1	1
E	1	1	1	1
F	1	1	1	1

EJEMPLO 9

5. Se hizo reaccionar 1 equivalente de ácido p-dodecyl-bencenosulfónico técnico respectivamente con 1,1 equivalentes de 1-metilamino-3-amino-propano, 1,1-dimetilamino-3-amino-propano así como por otra parte respectivamente con 1,1 equivalentes de hidróxido de magnesio, hidróxido de cinc e hidróxido de aluminio. Para el ensayo de antiadherencia entre capas se emplearon disoluciones al 2 % en una mezcla a volúmenes iguales de isopropanol y agua. Los resultados del ensayo están resumidos en la tabla 10 siguiente
- 10.





T A B L A 10

Sal	Humectabilidad		Antiadherencia entre capas	
	NR/Reg.	NBR	NR/Reg.	NBR
1-Metilamino-3-amino-propano	1	1	2	2
1,1-Dimetilamino-3-amino-propano	1	1	2	2
Magnesio	1	1	3	4
Cinc	1	1	3	3
Aluminio	1	1	3	4

EJEMPLO 10

- Este ensayo sirve para comparar con otras sales de diamina que no corresponden a la invención, cuyo componente aniónico presenta, en lugar de un grupo $-SO_3^-$ ó $-OSO_3^-$, un grupo $-COO^-$. El resultado de la antiadherencia entre capas muestra claramente que los productos son inadecuados para este fin. Los productos de comparación se obtienen por reacción de cantidades equivalentes de 1-metilamino-3-amino-propano con ácido caprílico, laúrico y caprínico en disolución acuosa al 2 %.
5. El resultado del ensayo está dado en la tabla siguiente.
- 10.

T A B L A 11

Sal del ácido	Humectabilidad		Antiadherencia entre capas	
	NR/Reg.	NBR	NR/Reg.	NBR
Caprílico	2	3	4	4
Laúrico	1	1	4	4
Caprínico	1	1	4	4



Los siguientes ensayos muestran que las sales de diamina, según la invención, pueden emplearse también con buen resultado como medio antiadherente para moldes. Para el ensayo se formó un fundido de poliuretano de la siguiente composición:

5.

Poliuretano blando

100 g de poliéster lineal (producto comercial Desmophen 2000^R de Farbenfabriken Bayer AG)

10.

18 g de naftílen-1,5-diisocianato (producto comercial Desmodur 15^R de Farbenfabriken Bayer AG)

2,3 g de una mezcla al 80 % de Vernetzer B y al 20 % de Vernetzer TR (producto comercial de Farbenfabriken Bayer AG).

15.

A partir de los citados materiales en bruto se preparó una mezcla a elevada temperatura, según las indicaciones del suministrador de los materiales en bruto, de acuerdo con las proporciones dadas anteriormente y se vertió en moldes de acero, que habían sido intensamente limpiados de antemano y, tras la limpieza, se untaron dos veces con las disoluciones dadas en la tabla siguiente. Antes de la colada se precalentaron los moldes entre 100 y 110°C. La temperatura en la masa de poliuretano ascendió a aproximadamente 130°C en el momento de la colada. El endurecido de la masa de poliuretano se verificó durante 3 horas a 110°C. A continuación

20.

se desmoldearon y se tomó subjetivamente la fuerza necesaria para el desmoldeo. Los resultados de los ensayos están dados en la tabla siguiente, donde la nota 1 significa: fácil desmoldeo total, y la nota 2 significa: difícil desmoldeo total.

25.

30.

Como medio antiadherente para el desmoldeo se emplearon los productos indicados en la tabla siguiente 12, en for-



ma de una disolución al 0,5 % y se obtuvieron los siguientes resultados:

T A B L A 12

Sales	Desmoldeo
Sal de 1-metilamino-3-aminopropano del éster metílico del ácido graso de semillas de palma alfa-sulfo-hidrogenado	1
Sal de 1,1-dimetilamino-3-aminopropano del éster metílico del ácido graso de semillas de palma alfa-sulfo-hidrogenado	1
Sal de 1-metilamino-3-aminopropano de un semisulfato de alcohol graso C ₁₂₋₁₄	2
Sal de 1,1-dimetilamino-3-aminopropano de un semisulfato de alcohol graso C ₁₂₋₁₄	2
Sal de 1-metilamino-3-aminopropano de un semisulfato de 2-etil-alcohol graso C ₁₂₋₁₄	2
Sal de 1,1-dimetilamino-3-aminopropano de un semisulfato de 2-etil-alcohol graso C ₁₂₋₁₄	2
Sal de 1-metilamino-3-aminopropano de un ácido alfa-C ₁₅₋₁₈ -olefinsulfónico	1
Sal de 1,1-dimetilamino-3-aminopropano de un ácido alfa-C ₁₅₋₁₈ -olefinsulfónico	2

- N O T A -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse

5.



5. constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA FORMACION DE UN MEDIO ANTIADHERENTE PARA ELASTOMEROS; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª.- Procedimiento para la formación de un medio antiadherente para elastómeros, aplicable a los productos a base de elastómeros naturales o sintéticos o bien a los moldes donde dichos productos son vulcanizados, caracterizado porque comprende formar una disolución acuosa de sales de diamina que, como componente catiónico, contienen diaminas primarias, diaminas primarias-secundarias ó bien diaminas primarias-terciarias, con una longitud de cadena comprendida entre 2 y 4 átomos de carbono, en las que el grupo amino secundario o bien terciario está sustituido por un resto alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, y, como componente aniónico, presentan un resto de fórmula general



20. donde X^- significa los grupos $-SO_3^-$ así como $-OSO_3^-$ y R significa un resto orgánico con 6 a 26 átomos de carbono que puede estar sustituido o interrumpido por grupos que contienen heteroátomos, en una cantidad tal que la concentración final de dichas sales esté comprendida entre 0,1 y 10 %, preferentemente comprendida entre 0,2 y 2 % en peso.

25. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como componente catiónico contienen propilendiamina ó 1,3-diaminopropano.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-

me



rizado porque el componente aniónico está sustituido por grupos hidroxilo, éster ó éter.

5. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cadena hidrocarbonada del componente aniónico está interrumpida por oxígeno, azufre, un grupo imino o un grupo éster.

10. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque X⁻ significa el grupo $-SO_3^-$ y R un resto con uno o dos núcleos aromáticos que pueden contener cadenas laterales alifáticas con 4 a 12 átomos de carbono.

6ª.- Procedimiento para la formación de un medio antiadherente para elastómeros, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15. Esta Memoria consta de 26 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 2 SET. 1973

HENKEL & CIE GMBH

J. GÓMEZ ACEBO Y ROBLES
P. P. Firmado: L. Góme Ferrández

ME