

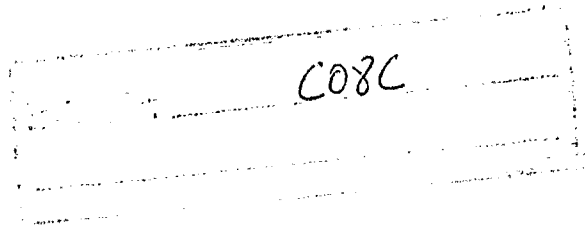
427288

26 JUN 1974



P.- 57.654

Case No. :  
7060 & 7060A



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de POLYSAR LIMITED

entidad canadiense

establecida en Sarnia, Ontario, Canadá

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DE LATEX"  
(Clase Internacional CO8c)

20.6.74

- 1 -

26 JUN 1974



### Antecedentes de la invención

Esta invención se refiere a la preparación de espumas de caucho y películas a partir de látex de polímeros cauchoides. Más particularmente, se refiere a los medios empleados para gelificar la composición de látex húmeda sometiéndola a temperaturas elevadas.

Para preparar caucho de látex espumado, una composición de látex adecuadamente mezclada se convierte en una espuma, a la que después se da forma y se calienta para efectuar el secado y la vulcanización del polímero elastomérico. Se usan medios especiales para impedir el colapsamiento de la estructura celular de la espuma húmeda durante las operaciones de conformado y secado. Así pues, usualmente se añade un agente de espumación en forma de emulsionante extra, para ayudar a mantener la estructura de la espuma y ayudar a proporcionar la viscosidad requerida y las características de tamaño de célula. Frecuentemente se añade también un agente gelificante para hacer que las partículas de caucho dispersas en el látex se asocien en forma de una fase continua, es decir para gelificarlas en forma de un retículo tridimensional. Estos agentes gelificantes se clasifican comúnmente en dos tipos, (1) los sistemas de gelificación de acción retardada, en los que la gelificación tiene lugar en un intervalo de tiempo previamente determinado y controlable después de la adición del agente gelificante, sin ningún cambio sustancial de temperatura, y (2) los sis-



temas de gelificación por calor, en los que el látex está subordinado a la acción de agentes sensibilizantes, y la gelificación se efectúa por aplicación de calor. Esta clasificación es un poco arbitraria, y se hace únicamente por conveniencia, ya que los sistemas de acción retardada, como por ejemplo el silicofluoruro de sodio, tienen velocidades que también dependen de la temperatura, mientras que los sistemas de gelificación por calor, por ejemplo los sistemas de óxido de zinc-amoníaco-sal de amonio, causan una lenta desestabilización y gelificación a temperatura ambiente, y por lo tanto dependen también del tiempo. Se supone teóricamente que la cadena de reacciones iniciada calentando una composición de látex espumado que contiene óxido de zinc, amoníaco y una sal de amonio incluye la solubilización del óxido de zinc por la sal de amonio, de modo que el óxido de zinc se comporta como hidróxido de zinc, los iones de zinc liberados por la disociación forman un complejo con el amoníaco libre para formar iones de zinc-amina, que a su vez se disocian para formar iones de amina y iones de zinc hidratados. Los iones de zinc libres resultantes interaccionan con el componente estabilizante del látex, formando derivados de zinc insolubles en agua, desestabilizando así el látex y causando la gelificación de las partículas de polímero para formar la estructura celular de la espuma de caucho. Con los látex de caucho natural, los derivados de zinc son probablemente proteínatos de zinc, mientras que con los látex sintéticos se cree que son jabones de zinc.

En los sistemas de gelificación por calor de óxido de



26 JUN. 1974

5 zinc-amoníaco-sal de amonio, es ya conocido el usar como sales de amonio el cloruro, nitrato, carbonato, sulfato, formiato y acetato de amonio (véase Transactions of the Institution of the Rubber Industry, 23, 104 (1947) Leptit; id., 28, 144 (1952), Kraay; id., 29, 160 (1953) Newnham, y patente Británica 391.511. Sin embargo, las composiciones de látex que contienen estos sistemas tienen una estabilidad en almacenamiento más bien limitada a temperatura ambiente, y pueden hacerse inestables y de aspecto granular por reposo durante varias horas. Es conocido también el uso de polifosfatos de amonio, véase Patente de los EE.UU. n° 3.719.614. No obstante, estos compuestos de polifosfato tienen una baja solubilidad en agua, y también tienden a sedimentar si las composiciones de látex se almacenan sin agitación. Es deseable mejorar las características antes mencionadas de los sistemas y productos conocidos de gelificación por calor de la técnica anterior.

10

15

#### Resumen de la invención

20 Se ha encontrado ahora que cuando se añade un sulfamato de amina a un látex de un polímero elastómero, en el que las partículas de polímero elastomérico están mantenidas en un estado dispersado por la presencia de iones adsorbidos de un agente de suspensión que es capaz de formar especies insolubles en agua por reacción con iones de zinc y de cadmio, se obtiene una composición de látex de mayor adecuación para uso en la preparación de cauchos de látex espumados. La composición es estable al almacenamiento

25

26 Jul. 19



5 a temperaturas ambientes durante largos períodos de tiempo. Para preparar la espuma de caucho, la composición de látex se mezcla con (1) un material que proporciona iones de zinc o de cadmio, tal como un óxido ó carbonato de zinc o cadmio, (2) amoníaco o un compuesto que desprende amoníaco por calentamiento, (3) un sistema de vulcanización para el polímero elastomérico, y (4) otros materiales, tales como sensibilizantes de gelificación, cargas, espesantes, agentes espumantes, antioxidantes, etc, según se requieran, y después se espuma, se conforma y se calienta para causar la gelificación, el secado y la vulcanización. Los sulfamatos de amina tienen una alta solubilidad en agua, y no se separan por sedimentación cuando se almacenan sin agitación. Así pues, las ventajas de la presente invención se logran usando un sulfamato de amina como sal de amonio en el sistema de gelificación por calor.

10

15

#### Descripción detallada

20 Los sulfamatos de amina útiles en esta invención son los que se hidrolizan en agua cuando la temperatura se eleva, pero que se caracterizan por sufrir poca o ninguna hidrólisis a temperaturas ambientales. El radical de amina puede ser uno derivado de cualquier amina que tenga un punto de ebullición en el intervalo de aproximadamente  $-35^{\circ}\text{C}$  a  $+300^{\circ}\text{C}$ , y preferiblemente entre aproximadamente  $-35^{\circ}\text{C}$  a  $+175^{\circ}\text{C}$ . Son ejemplos de las aminas el amoníaco,

25

26 JUN. 1974



el hidróxido de amonio, las alcohol y alcoholenaminas de  $C_1-C_3$  y las alcanolaminas de  $C_2-C_3$ , tales como la etilamina, monoetanolamina, dietanolamina, propilamina, amilamina, hexilamina, monoisopropanolamina, di-isopropanolamina, etilendiamina y trietilentramina. El sulfamato de amonio juntamente con los sulfamatos de alcanolamina de  $C_2-C_3$  son los compuestos preferidos, siendo el sulfamato de amonio el más preferido. La proporción de sulfamato de amina que puede usarse en el procedimiento de esta invención está en el intervalo de 0,2-30 partes en peso por 100 partes en peso de sólidos de látex no mezclado, cuando se usa con hasta 5 partes de emulsionante no reactivo añadido. Un emulsionante no reactivo es uno que no reacciona con los iones de zinc y de cadmio para formar especies insolubles en agua. Son ejemplos de estos emulsionantes los alcohol sulfatos, sulfonatos y sulfosuccinatos de metal alcalino, los poliéteres de alcoholes grasos, los condensados de óxido de alcoholeno-alcoholifenol, etc. En ausencia de emulsionantes añadidos no reactivos, la proporción de sulfamato de amina requerido se reduce. Así pues, con sulfamato de amonio la proporción requerida se reduce a 0,2 a 8 partes y preferiblemente 0,5-5 partes. Si se usan menos de 0,2 partes hay insuficiente gelificación, y la estructura de la espuma puede hacerse grosera o colapsarse durante la operación de secado, vulcanización. Además, si se obtiene una espuma de caucho, tendrá probablemente una piel que forma marcas de arrugas cuando la superficie se curva en una forma cóncava. Si, por el contrario se usan más de 8 partes del sulfamato de amonio, la geli-



5                   ficación tiene lugar tan rápidamente que es probable que se formen  
grietas en la superficie de la espuma durante el precalentamiento  
a 30-40°C ó durante el secado y la vulcanización a temperaturas su-  
periores. Es probable que se encuentren problemas similares con los  
demás sulfamatos de amina si se usa demasiada cantidad o demasiado  
poca en ausencia de emulsionante no reactivo añadido, por ej. con  
sulfamato de monoetanolamina y sulfamato de monoisopropanolamina,  
que en estas condiciones han de usarse en proporciones de 1-15 par-  
tes, y preferiblemente 2-7 partes. Cuando se usa, el emulsionante  
10 no reactivo disminuye la velocidad de gelificación. Así pues, a  
medida que aumenta la proporción usada, aumenta la proporción de  
sulfamato de amina requerido para mantener la velocidad de gelifica-  
ción.

15                   La presencia de un compuesto que proporciona iones de zinc  
o cadmio, tal como un óxido o carbonato de zinc o cadmio, es esen-  
cial en el sistema de gelificación por calor de esta invención. Co-  
mo se ha indicado anteriormente, los iones metálicos reaccionan  
con el estabilizante del látex formando un derivado insoluble en  
agua, y de este modo desestabilizan el látex, de modo que causan  
20 la gelificación de las partículas de caucho de la espuma, formando  
una estructura celular. Han de usarse 0,5-20 partes de este compues-  
to por 100 partes en peso de sólidos de látex no mezclado. Prefe-  
riblemente, la proporción ha de ser de 2 a 10 partes.

25                   El tercer componente esencial del sistema de gelifica-  
ción por calor con sulfamato de amina es amoníaco o un compuesto



que desprende amoníaco al calentarse. El amoníaco actúa como agente formador de complejos con los iones metálicos, y por calentamiento los desprende en una forma adecuada para la reacción con el estabilizante del látex, de modo que causa la desestabilización del látex y la coalescencia de las partículas de caucho. La proporción de amoníaco libre ha de estar en el intervalo de 0,1-4,0 partes por 100 partes en peso de sólidos de látex no mezclado, y preferiblemente de 0,3 a 2,0 partes. Se ha encontrado que el hidróxido de amonio es un donador adecuado de amoníaco. Un modo sencillo de determinar cuando se ha añadido una proporción suficiente de amoníaco o de donador de amoníaco es medir el pH. Preferiblemente, el pH de la composición de látex ha de ser de al menos aproximadamente 10,0, y, más preferiblemente, de aproximadamente 10,3 a 11,5. Se ha encontrado, no obstante, que cuando se añaden proporciones crecientes del emulsionante no reactivo antes descrito, particularmente de los tipos no iónicos, el pH puede ser de hasta sólo 8. Es esencial que esta alcalinidad sea principalmente debida a amoníaco libre, ya que al omitir el amoníaco y dar la alcalinidad por medio de hidróxido de potasio, no tuvo lugar gelificación apreciable en 1 minuto a 30-40°C, y la espuma se colapsaba durante la operación de secado-vulcanización a 149°C. Se cree que la razón de ello es que había insuficiente amoníaco presente para formar el complejo de metal-amina. Sin embargo, se obtuvieron buenos resultados sustituyendo parte del amoníaco por una amina menos volátil, y añadiéndola antes o después de la adición del sulfamato, o al mismo tiempo. Esta amina menos volátil puede ser una alcohol o alcanola-

26 JUN 1974



mina de  $C_1$  a  $C_8$  soluble en agua que contiene de 1 a 5 grupos amínicos. Son ejemplos de estos compuestos los metil y metanolaminas; etil y etanol aminas; 1,2-diaminoetano; propil, isopropil, propanol e isopropanol aminas; 1,2- y 1,3-diamino propanos; 1,4-diamino butano; 1,7-diamino heptano; dietilentriamina; tristilentetramina; tetraetilen pentamina y colina. La adición de aproximadamente 0,01 a 4 partes da resultados aceptables dentro de las limitaciones anteriores de pH.

Los látex a los que puede aplicarse el sistema de gelificación por calor de la presente invención son aquellos en los que las partículas de polímero elastomérico están estabilizadas, es decir mantenidas en suspensión por los iones adsorbidos de un agente emulsionante que forma compuestos insolubles en agua por reacción con zinc o cadmio. Estos incluyen el látex de caucho natural, los látex de cauchos sintéticos en los que las sales de metal alcalino o de amina solubles en agua de ácidos de resina o de ácidos carboxílicos saturados o no saturados de  $C_5-C_{20}$  forman la proporción principal del sistema emulsionante, y las mezclas de estos látex. Son ejemplos de estos emulsionantes los estearatos, oleatos, palmitatos, lauratos, abietatos de sodio, potasio, amonio y monometilamina, y las mezclas de estos emulsionantes. Los polímeros elastoméricos pueden ser homopolímeros de dienos conjugados de  $C_4-C_{10}$ , tales como el butadieno, 2-metil-butadieno, 2-clorobutadieno, pentadieno-1,3, 2,3-dimetil-pentadieno-1,3, 2,5-dimetil-hexadieno-1,5, cilopentadieno y derivados de estos compuestos sustituidos por halogenos. Los polí-

26 JUN



meros elastoméricos pueden ser también copolímeros de los dienos  
conjugados de  $C_4-C_{10}$ , unos con otros o con uno o más monómeros co-  
polimerizables que contienen un grupo  $CH_2 = C <$  tales como el es-  
tireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ácido acrílico, ácido meta-  
crílico, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilamida, acro-  
leína, alfa y beta metil acroleínas, ácido maleico, ácido fumárico,  
5 ácido itacónico, ácido cinámico, cinamaldehído, cloruro de vinilo,  
cloruro de vinilideno, isobutileno, divinil benceno y metil vinil  
cetona. Si se desea, los látex de polímeros elastoméricos pueden  
10 mezclarse con proporciones minoritarias de látex de polímeros resino-  
sos, tales como poliestireno, poli(acrilonitrilo), poli(cloruro de  
vinilideno), poli(cloruro de vinilo), poli(acetato de vinilo), poli-  
metacrilato de metilo, copolímeros de los monómeros de estos políme-  
ros resinosos y copolímeros resinosos de estos monómeros con otros  
15 monómeros copolimerizables, tales como los dienos conjugados de  $C_4-C_{10}$ .  
Para lograr los mejores resultados, los látex de partida han de con-  
tener al menos 15% en peso de sólidos totales antes del mezclado, y  
preferiblemente aproximadamente 40-75%.

Las composiciones de látex pueden emplearse para la pro-  
20 ducción de materiales textiles con soporte de espuma de caucho, par-  
ticularmente alfombras, además de la fabricación de hojas sueltas de  
espuma de caucho y artículos de espuma moldeados. Los materiales y  
los procedimientos hasta ahora empleados en la producción de artí-  
culos de espuma de caucho de látex son aplicables en general a las  
25 nuevas composiciones de látex de la presente invención. Estos mate-

26 JUN.



5 riales incluyen sensibilizantes de gelificación para hacer más  
neto el punto en que tiene lugar la gelificación, agentes de  
espumación y espesantes para dar estabilidad al látex durante el  
mezclado, así como estabilidad de la espuma hasta que tiene lu-  
10 gar la gelificación, y mayor uniformidad en la estructura de la  
espuma de caucho, antioxidante para dar resistencia al envejeci-  
miento, cargas y sistemas de vulcanización, que incluyen activa-  
dores, acelerantes, y agentes vulcanizantes, usualmente del ti-  
po de azufre. Además de su presencia como parte del sistema de  
gelificación por calor, el óxido metálico, particularmente el  
15 óxido de zinc, tiene que estar presente para que actúe como acti-  
vador-acelerante en el sistema de vulcanización.

En la preparación de las composiciones de látex, el  
látex de partida se somete a una buena agitación a temperatura  
15 ambiente, y se añaden los diversos componentes. No es necesario  
añadirlos en ningún orden particular, pero es buena práctica el  
añadir el agente de espumación antes que los demás componentes.  
En ocasiones puede ser más conveniente añadir los varios componen-  
tes en forma de disoluciones o dispersiones acuosas, excepto las  
20 cargas, que normalmente se añaden en forma seca. El sulfamato de  
amina, bien como tal o en combinación con los otros componentes  
esenciales del nuevo sistema de gelificación por calor de la pre-  
sente invención, puede añadirse al látex de partida mucho antes o  
después, o al mismo tiempo, que los demás componentes se mezclan  
25 en el látex. El sulfamato de amina no causa un excesivo aumento de

26 JUN. 1974



viscosidad del látex al ser añadido al mismo, aportando así otra ventaja de su uso con respecto a los compuestos de gelificación por calor antes conocidos.

5 Una vez completada la mezcla de ingredientes, la composición de látex está preparada para su espumación y posteriores transformación en el producto acabado de espuma de caucho. Según vaya a usarse en la producción de espuma extendida o de productos moldeados de espuma de caucho, la proporción de carga empleada variará, y la  
10 composición de látex se espuma hasta 2 a 20 veces su volumen, se le da la configuración deseada y se calienta para efectuar la gelificación, el secado y la vulcanización. Con este fin se emplean los medios y las condiciones conocidas.

15 Los ejemplos siguientes se dan para ilustrar la invención con mayor detalle. A no ser que se advierta otra cosa, todas las partes y tantos por ciento son en peso con relación a materia seca, y todas las formulaciones se basan en 100 partes de sólidos totales en el látex de partida no mezclado.

#### Ejemplo 1

20 Un látex sintético estabilizado con jabón de ácido graso, que comprendía una proporción principal de partículas de un copolímero cauchoide de butadieno y estireno (SBR), que tenía un contenido de estireno fijado de 23% y una pequeña proporción de partículas de  
25 poliestireno resinoso, y con un contenido de sólidos totales de 69,0%,

26 JUN. 1974



y que tenía un pH de 10,3, fué mezclado y sometido a ensayo empleando los métodos comunes en la técnica, como se indica en la Tabla I. Para preparar las espumas de caucho, las composiciones de látex fueron espumadas hasta 5 veces su volumen, extendidas en una capa de 0,63 cm de espesor, calentadas durante 1 minuto a aproximadamente 35°C bajo una batería de lámparas infrarrojas para gelificar la espuma, y después calentadas en una estufa de aire forzado a 149°C para secar y vulcanizar las capas de espuma. De esta Tabla puede verse que pueden prepararse excelentes composiciones de látex mezclado usando el sistema de gelificación por calor de la presente invención. Las composiciones de látex tenían viscosidades en valores deseables. El compuesto 4 demuestra que el sulfamato de amonio no tiene ningún efecto perjudicial sobre el látex al someter la mezcla a un ensayo de envejecimiento muy severo, es decir 14 días a 50°C. Los productos de espuma de látex preparados a partir de estas composiciones de látex tenían un aspecto y unas propiedades excelentes. Los compuestos 5 y 6 ilustran los sistemas de gelificación por calor de polifosfatos de la técnica anterior.

20

25

26 JUN. 1974



TABLA I

| Compuesto nº   | 1     | 2     | 3     | 4     | 5      | 6      |
|--|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| Látex  | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0  | 100,0  |
| 5 Sulfamato de amonio                                      | 1,5   | 1,5   | 1,75  | 1,8   | -      | -      |
| Oleato de sodio  | 1,5   | 1,5   | 1,5   | 2,0   | -      | -      |
| Oleato de potasio  | -     | -     | -     | -     | 1,5    | 2,0    |
| Trietil-trietilenti-<br>triamina                           | 1,0   | 1,0   | 1,0   | 1,0   | 1,0    | 1,2    |
| Amoníaco   | 1,0   | 1,0   | 1,2   | 1,2   | 1,3    | 1,4    |
| Hidróxido de potasio                                       | 0,1   | -     | -     | -     | -      | -      |
| 10 Dietilditiocarbamato<br>de zinc                         | 1,5   | 1,5   | 1,5   | 1,5   | 1,5    | 1,5    |
| Zinc-mercaptobenzo-<br>tiazol                              | 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    |
| Fenol polímero con<br>impedimento                          | 1,5   | 1,5   | 1,5   | 1,5   | 1,5    | 1,5    |
| 15 Tensioactivo de si-<br>licona                           | 0,25  | 0,25  | 0,25  | 0,25  | 0,25   | 0,25   |
| Silicato de aluminio                                       | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0  | 100,0  |
| Trihidrato de alumi-<br>nio                                | 25,0  | 25,0  | 25,0  | 25,0  | 25,0   | 25,0   |
| Oxido de zinc  | 5,0   | 5,0   | 5,0   | 5,0   | 5,0    | 5,0    |
| Pirofosfato tetra-<br>sódico                               | -     | -     | -     | -     | 0,4    | 0,5    |
| 20 Polifosfato de amonio                                   | -     | -     | -     | -     | 1,7(b) | 2,2(b) |
| Envejecimiento (14 di-<br>as a 50°C)                       | no    | no    | no    | sí(a) | no     | no     |
| Sólidos totales del<br>compuesto (%)                       | 76,0  | 76,1  | 75,8  | 76,2  | 74,0   | 74,9   |
| pH del compuesto   | 10,7  | 10,5  | 10,6  | 11,0  | 10,7   | 10,9   |
| 25 Visc. Brookfield del<br>compuesto (LVT a 30<br>rpm) cps | 625   | 680   | 620   | 550   | 5600   | 1280   |



TABLA I

| <u>Compuesto nº</u>   | <u>1</u>   | <u>2</u>           | <u>3</u>                | <u>4</u>                | <u>5</u>                | <u>6</u>  |  |
|---|--|--------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|---|--|
| Espumación hasta 5 veces el volumen (peso de vertido 270g) en un mezclador Hobart Modelo N-50 con batido con alambre a velocidad 2:   |  |                    |                         |                         |                         |   |  |
| 5   | -Tiempo requerido(mi-<br>nutos)  | 1,5                | 1,85                    | 1,9                     | 4,8(c)                  | 2,5   | 4,25(c)                                      |
|   | -Peso/litro de espuma húmeda(g.)                                       | 325                | 312                     | 322                     | 294                     | 295   | 289  |
| Espuma extendida en una capa de 0,63 cm. de espesor, gelificada durante 1 min. a aproximadamente 35°C bajo lámparas infrarrojas, y después secada y vulcanizada durante 20 minutos a 149°C en estufa de aire forzado: |  |                    |                         |                         |                         |   |  |
| 10  | Aspecto superficial de la espuma de caucho                             | Poco gelificada    | Bueno, muy lisa y densa | Bueno, muy lisa y densa | Bueno, muy lisa y densa | Bueno, lisa menos densa que 2 y 5                   | Bueno  |
| 15  | Brillo superficial de la espuma de caucho                              | -                  | Muy bueno               | Muy bueno               | Muy bueno               | Aceptable   | Bueno  |
|   | -Estructura de un corte transversal                                    | Ligeramente gruesa | Fina y uniforme         | Muy Fina y uniforme     | Fina y uniforme         | Fina y uniforme pero tenía algunas células mayores. | Aceptable pero gruesa en los 2/3 inferiores. |
| 20  | Densidad(kg/m <sup>3</sup> )   | -                  | -                       | -                       | 243,2                   | -   | res. 246,4                                   |
|   | Resistencia a la tracción (kg/cm <sup>2</sup> )                        | -                  | -                       | -                       | 1,57                    | -   | 1,15   |
|   | Alargamiento(%)  | -                  | -                       | -                       | 180                     | -   | 150  |
| 25  | Resistencia a la compresión a 25% de deformación (kg/cm <sup>2</sup> ) | -                  | -                       | -                       | 0,6                     | -   | 0,57   |
|   | Deformación remanente por compresión(%)                                | -                  | -                       | -                       | 14,3                    | -   | 13,0   |



26 JUN 1974

- (a) La mezcla envejecida constaba sólo del látex + sulfamato
- (b) El polifosfato espesó el látex, como indicaba al menor contenido de sólidos totales y la superior viscosidad del compuesto de látex
- (c) El tiempo de espumación era mayor porque el peso de vertido era de 650 gramos en lugar de 270 gramos.

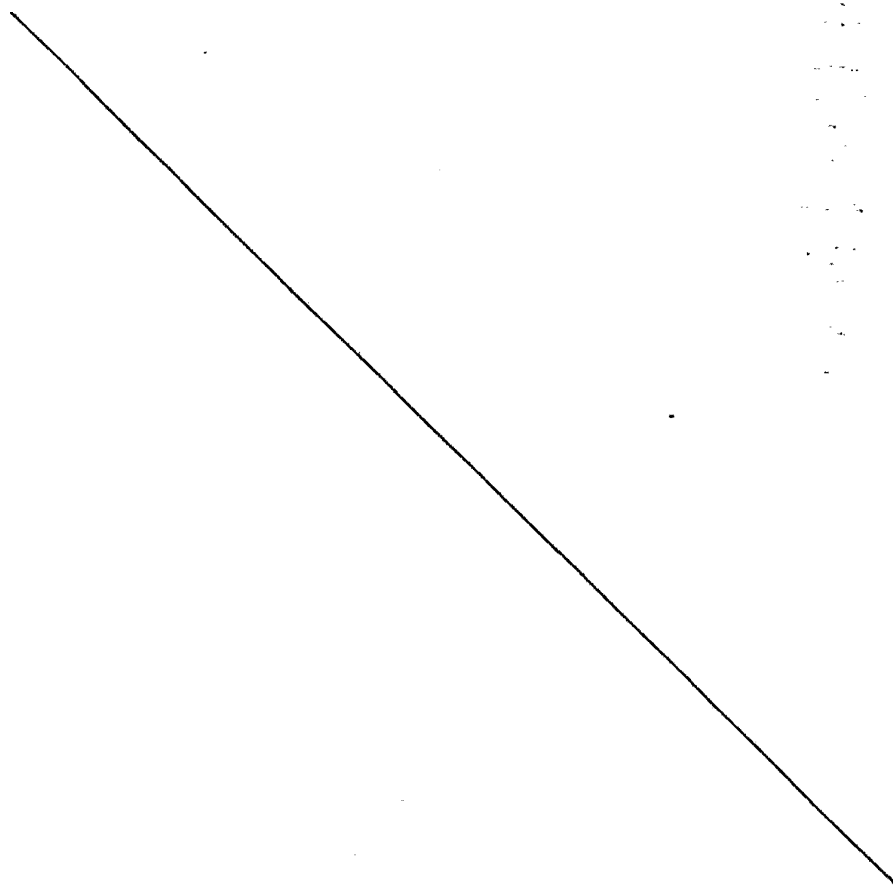
5

10

15

20

25





### Ejemplo 2

Se prepararon composiciones de látex que gelificaban por calor y con sulfamato de amina a partir de un látex de un copolímero cauchoide, resistente al aceite, de butadieno y acrilonitrilo (es decir NBR) que contenía 20% de acrilonitrilo fijado, y un látex que comprendía una proporción principal de partículas de un copolímero cauchoide de butadieno-estireno (es decir SBR) que contenía 23% de estireno fijado y una pequeña proporción de partículas de poliestireno resinoso. Ambos látex se estabilizaron con una mezcla de una cantidad principal de un jabón de ácido graso y una pequeña cantidad de un emulsionante sintético que comprendía alcoholnaftalensulfonato de sodio polimerizado. El látex de polímero de butadieno-acrilonitrilo tenía un contenido total de sólidos de aproximadamente 63%, mientras que el látex que contenía el copolímero cauchoide de butadieno-estireno y el polímero de poliestireno resinoso tenía un contenido total de sólidos de aproximadamente 69%. Estas composiciones de látex se espumaron y se sometieron a ensayo como se muestra en la Tabla II. El compuesto 7 demuestra el efecto perjudicial de un agente gelificante por calor conocido, el acetato de amonio, en almacenamiento. Los compuestos 8 y 9 muestran que se obtiene un buen rendimiento en la preparación de espuma de caucho moldeada, así como en espumas extendidas, por medio del sistema de gelificación por calor de sulfamato de amonio. Los compuestos 10 y 11 muestran el buen rendimiento de otros sulfamatos de amina.

25

26 JUN 1974

TABLA II

|    | <u>Compuesto nº</u>                                     | <u>7</u> | <u>8</u> | <u>9</u> | <u>10</u> | <u>11</u> |
|----|---|----------|----------|----------|-----------|-----------|
| 5  | Látex de NBR  | -        | 100,0    | -        | -         | -         |
|    | Látex SBR   | 100,0    | -        | 100,0    | 100,0     | 100,0     |
|    | Sulfamato de amonio                                     | -        | 3,6      | 4,0      | -         | -         |
|    | Sulfamato de monoeta-<br>nolamina                       | -        | -        | -        | 4,0       | -         |
|    | Sulfamato de monoisopro-<br>panolamina                  | -        | -        | -        | -         | 4,4       |
|    | Oleato de potasio                                       | 1,5      | 2,0      | 2,0      | 2,0       | 2,0       |
|    | Trietil-trietilen-<br>triamina                          | 1,0      | 1,3      | 1,3      | 1,3       | 1,3       |
| 10 | Amoníaco  | 1,0      | 1,2      | 1,2      | 0,8       | 0,8       |
|    | Hidróxido de potasio                                    | 0,2      | -        | -        | -         | -         |
|    | Distilditiocarbamato<br>de zinc                         | 1,5      | 1,5      | 1,5      | 1,5       | 1,5       |
|    | Zinc-marcaptobenzotiazol                                | 1,0      | 1,0      | 1,0      | 1,0       | 1,0       |
|    | Azufre  | 2,0      | 2,0      | 2,0      | 2,0       | 2,0       |
| 15 | Fenol polímero con impe-<br>dimento                     | 1,5      | 1,5      | 1,5      | 1,5       | 1,5       |
|    | Tensioactivo de silico-<br>na                           | 0,25     | 0,25     | 0,25     | 0,25      | 0,25      |
|    | Oxido de zinc   | 5,0      | 5,0      | 5,0      | 4,0       | 4,0       |
|    | Silicato de aluminio                                    | 100,0    | 100,0    | 100,0    | 100,0     | 100,0     |
|    | Trihidrato de aluminio                                  | 25,0     | 25,0     | 25,0     | 25,0      | 25,0      |
|    | Acetato de amonio                                       | 1,75     | -        | -        | -         | -         |
| 20 | Sólidos totales del<br>compuesto(%)                     | 76,6     | 73,8     | 77,0     | 77,4      | 77,0      |
|    | pH del compuesto  | 10,4     | 11,1     | 10,8     | 10,6      | 10,6      |
|    | Visc. Brookfield del<br>compuesto LVT a 30<br>rpm (cps) | 1040     | 310      | 750      | 1180      | 1140      |
|    |   |          |          |          |           |           |
| 25 |   |          |          |          |           |           |



26 JUN 1974

TABLA II

| <u>Compuesto nº</u> | <u>7</u>  | <u>8</u>                                 | <u>9</u> | <u>10</u> | <u>11</u>   |             |
|---------------------|---|--|----------|-----------|-------------|-------------|
| 5                   | Estabilidad tras almacenamiento durante 4 días a 22-26°C                              | Inestable                                | Estable  | Estable   | Estable     | Estable     |
| 10                  | Gelificación de una capa de espuma de 0,63 cm de espesor durante 1 minuto a 30-40°C   | No hizo espuma ni gelifica adecuadamente | Buena    | Buena     | Buena       | Buena       |
| 15                  | Gelificación de espuma en un molde cerrado de 2,54 cm de espesor calentado a 50-100°C | No ensayada                              | Buena    | Buena     | No ensayada | No ensayada |
| 20                  |   |  |          |           |             |             |
| 25                  |   |  |          |           |             |             |

26



### Ejemplo 3

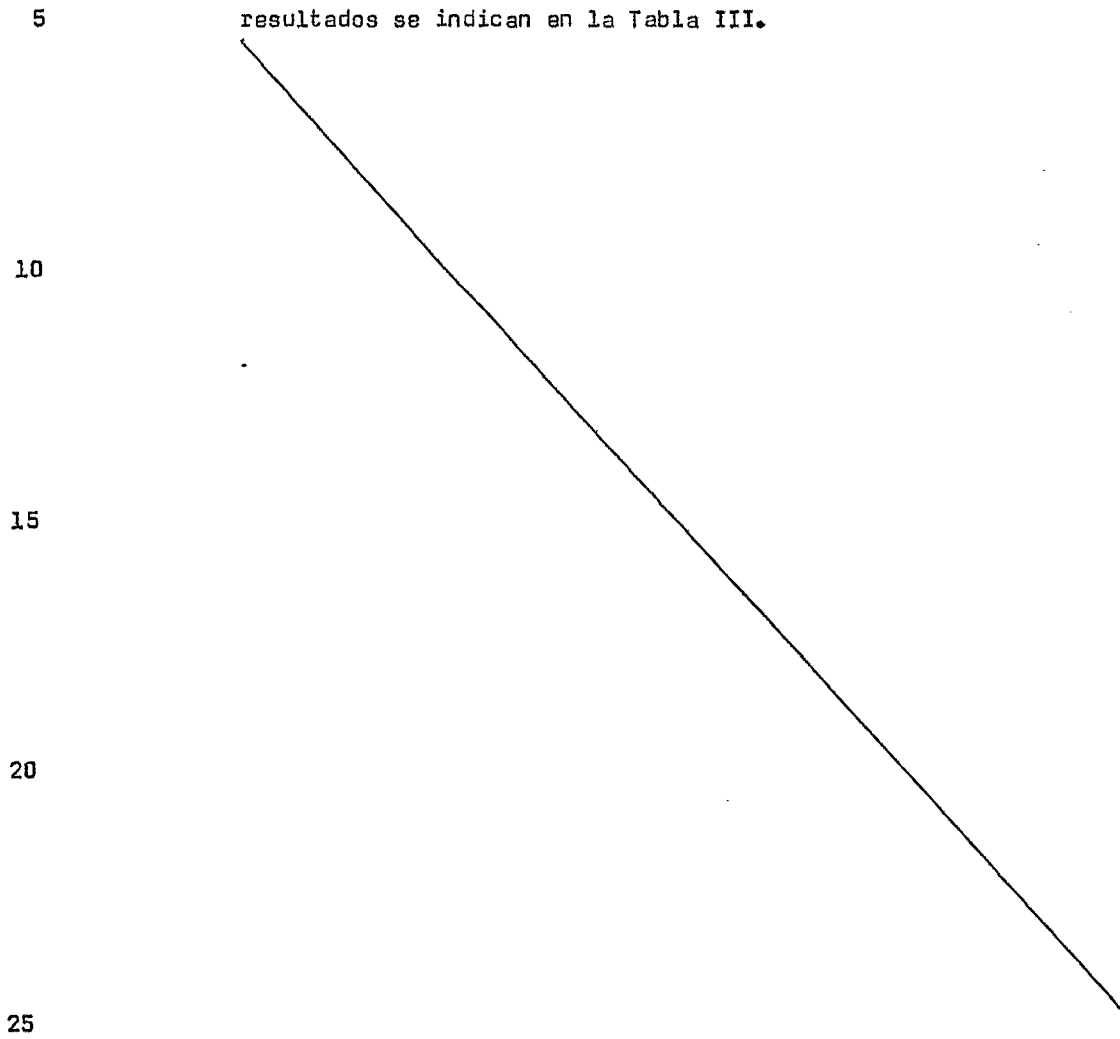
La composición de látex similar al Compuesto 9 de la Tabla II fué espumada hasta aproximadamente 4,9 veces su volumen y extendida sobre el dorso de una alfombra (soporte primario de cinta de polipropileno tejida con borla de hilo de nylon y recubierta previamente con un látex de SBR carboxilado) a un espesor de aproximadamente 0,7 cm, y sobre una lámina de tejido de yute a un espesor de aproximadamente 1,2 cm, en una operación de recubrimiento continua en planta piloto. Una vez sometidos a una breve operación de precalentamiento en la que la temperatura de la espuma llegó a 35-40°C, los materiales textiles recubiertos de espuma se hicieron pasar a través de una estufa de circulación forzada de aire mantenida a aproximadamente 145-150°C, para secar y vulcanizar la espuma de caucho. La espuma de caucho final tenía un buen aspecto superficial y buen brillo, y su estructura en corte transversal era muy satisfactoria. Además, una composición de látex similar a la del Compuesto 10 de la Tabla II se sometió a ensayo como se ha descrito anteriormente en la planta piloto de recubrimiento. Se prepararon unos materiales con soporte de espuma de caucho excelentes. Estos resultados indican que pueden prepararse unos productos excelentes de material textil con soporte de espuma de caucho por medio de los sistemas de gelificación por calor con sulfamato de amina.

### Ejemplo 4

Se prepararon dos composiciones de látex de gelificación



por calor con sulfamato de amina (Compuestos 12 y 13) a partir del látex de SBR del Ejemplo 2, para demostrar que se pueden obtener buenos resultados usando las aminas, menos volátiles, 1,2-diaminopropano y nonoisoopropanolamina, juntamente con el amoníaco. Los resultados se indican en la Tabla III.



26 JUN



TABLA III

| <u>Compuesto Nº</u>                | <u>12</u> | <u>13</u> |
|------------------------------------|-----------|-----------|
|                                    | 100,0     | 100,0     |
| 5                                  | 2,8       | -         |
| 1,2-diaminopropano                 | 1,0       | -         |
| Sulfamato de monoisopropanolamina  | -         | 4,4       |
| Monoisopropanolamina               | -         | 1,5       |
| Oleato de potasio                  | 2,0       | 2,0       |
| Trietil-trietilen-triamina         | 1,3       | 1,3       |
| Amoníaco                           | 1,0       | 0,8       |
| Dietilditiocarbamato de zinc       | 1,5       | 1,5       |
| 10                                 | 1,0       | 1,0       |
| Zinc-mercaptobenzotiazol           | 2,0       | 2,0       |
| Azufre                             | 1,5       | 1,5       |
| Fenol polímero con impedimento     | 0,25      | 0,25      |
| Tensioactivo de silicona           | 5,0       | 4,0       |
| Oxido de zinc                      | 100,0     | 100,0     |
| Silicato de aluminio               | 25,0      | 25,0      |
| Trihidrato de aluminio             |           |           |
| 15                                 | 77,3      | 77,0      |
| Sólidos totales del compuesto(%)   | 11,0      | 10,6      |
| pH del compuesto                   |           |           |
| Visc. Brookfield del compuesto,    | 1000      | 1140      |
| LVT a 30 rpm (cps)                 |           |           |
| Estabilidad tras almacenamiento 4  |           |           |
| días a 22-26°C                     | Estable   | Estable   |
| 20                                 |           |           |
| Gelificación de una capa de espuma |           |           |
| de 0,63 cm. al calentarla durante  |           |           |
| 1 minuto a 30-40°C                 | Buena     | Buena     |
| 25                                 |           |           |



26 JUN 1974

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 22 de Junio de 1973 bajo el nº 372.502 y a la presentada el 22 de Junio de 1973 bajo el nº 372.521, se acogena los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10 REIVINDICACIONES

15 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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20 1ª.- Un procedimiento para preparar una composición de látex adecuada para uso en la producción de cauchos de espuma y películas de látex, que comprende añadir (a) un sulfamato de amina, (b) un compuesto donador de iones de zinc o cadmio, (c) amoníaco o un compuesto donador de amoníaco, y (d) un sistema de vulcanización para el polímero cauchoide, a un látex de polímero cauchoide  
25 en el que las partículas de polímero están mantenidas en un estado

20.6.74



26 JUN 1974

5 dispersado por la presencia de iones adsorbidos que son capaces de formar especies insolubles en agua por reacción con iones de zinc o de cadmio, teniendo dicho látex un contenido total de sólidos de al menos 15% en peso, siendo dicho sulfamato de amina uno que se hidroliza en agua cuando se eleva la temperatura, pero que se caracteriza por sufrir poca o ninguna hidrólisis en agua a temperatura ambiente, y que es uno en el que el radical amino se deriva de una amina que tiene un punto de ebullición en el intervalo de -35°C a + 300°C, y ajustar el pH de la composición de látex a al menos 8,0.

10

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que se añaden 0,2 a 30 partes del sulfamato de amina, 0,5 a 20 partes del compuesto donador de iones de zinc o cadmio, 0,1 a 4 partes de amoníaco o una cantidad equivalente de un compuesto que desprende amoníaco por calentamiento, y el pH se ajusta a al menos 8,0 de modo que la alcalinidad proceda principalmente del amoníaco, siendo dichas partes en peso por 100 partes en peso de sólidos totales en el látex no mezclado.

15

3ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el que se añaden también hasta 5 partes de un emulsionante no reactivo, siendo este emulsionante uno que no reacciona con los iones de zinc o de cadmio formando especies insolubles en agua.

20

4ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sulfamato de amina se deriva de una amina que tiene un punto de ebullición en el intervalo de

25

*kg*

26 JUN 1974

-35°C a + 175°C.

5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sulfamato de amina es sulfamato de amonio.

5 6ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el que no se añade al látex ningún emulsionante no reactivo y se emplean 0,2 a 15 partes de sulfamato de amina.

10 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 6ª, en el que el sulfamato de amina es sulfamato de amonio, y se emplea en una proporción de 0,2 a 8 partes en peso.

8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 7ª, en el que la cantidad de sulfamato de amonio es de 0,5 a 5 partes.

15 9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 6ª, en el que el sulfamato de amina es sulfamato de monoetanolamina o monoisopropanolamina y se emplea en una cantidad de 1 a 5 partes.

10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 9ª, en el que la cantidad de sulfamato de amina es de 2 a 7 partes.

20 11ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se añaden 2 a 10 partes de óxido de zinc y 0,3 a 2,0 partes de amoníaco o una cantidad equivalente de un compuesto que desprende amoníaco, y el pH se ajusta a 10,3-11,5 con amoníaco.

25 12ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero cauchoide es caucho natural o un polímero que comprende un monómero de dieno conjugado de  $C_4-C_{10}$

20.6.74



15 JUL 1975

polimerizado.


5 13ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero cauchoide es un copolímero de un dieno conjugado de  $C_4-C_{10}$  con uno o más monómeros copolimerizables que contiene un grupo  $CH_2=C \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix}$ .

10 14ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero cauchoide es un copolímero de butadieno con estireno o acrilonitrilo.

15 15ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas de polímero del látex se mantienen en un estado dispersado por medio de un sistema emulsionante, del que al menos una proporción principal se compone de una sal de metal alcalino o amina de un ácido de colofonia o un ácido carboxílico saturado o insaturado de  $C_5-C_{20}$ .

20 16ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que también se añade a la composición de látex un alcohol- ó alcanol-amina de  $C_1-C_8$  que contiene 1 a 5 grupos amino.

25 17ª.- Un procedimiento según la reivindicación 16ª, en el que la amina está seleccionada de metil- y metanolaminas; 1,2-diaminoetano; propil, isopropil, propanol- e isopropanol-aminas; 1,2 y 1,3-diaminopropanos; 1,4-diaminobutano; 1,7-diaminoheptano; dietilentriamina; tetraetilenpentamina y colina.

  
20.6.74

15 JUL



18ª.- Un procedimiento para preparar una composición de látex.

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

5 Esta Memoria consta de veintisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

15 JUL. 1975

Madrid,

P.A.


10

Alberto de Ezkauru  
Por Poder.

15

20

25

  
20.6.74/CMA.