

COMPOSICIONES DE LÁTEX LIBRE DE AMONÍACO

Antecedentes

5 El amoníaco es un ingrediente fundamental en los métodos convencionales para procesar el látex de caucho natural.

Cuando se procesa el látex que es extrae del árbol, normalmente se agregan pequeñas cantidades de amoníaco para impedir la
10 coagulación cuando el látex se transporta a la instalación de procesamiento. Además del amoníaco, convencionalmente se usa un biocida para conservar el látex a fin de impedir la acción bacteriana y la descomposición. Convencionalmente, se necesitan altas cantidades de amoníaco (4% en peso) y bajas cantidades de
15 biocida (1%) o bajas cantidades de amoníaco (1%) y altas cantidades de biocida (4%).

Una vez que se procesa el látex, el residuo de los productos residuales, que es aproximadamente el 65% del material extraído,
20 normalmente se descarta. En los procesos convencionales, el residuo descartado está contaminado con amoníaco y biocida y, en consecuencia, no es amigable con el medioambiente; el amoníaco actúa como un fertilizante, que produce el crecimiento indeseable de plantas y algas y el biocida elimina los
25 microorganismos y la microfauna deseables. Algunos países

necesitan costosos tratamientos de los residuos para reducir la cantidad de amoníaco que se descarta en el medioambiente. Estos tratamientos consumen elevadas cantidades de agua.

5 Además, el amoníaco agregado descompone las proteínas contenidas en el látex. Esto hace a los productos resultantes, como, por ejemplo, los guantes y condones de látex, alergénicos para aproximadamente el 2% de la población mundial. Además, el amoníaco genera nitrosaminas dentro del material que es
10 cancerígeno.

Además, el vapor de amoníaco afecta la salud de personas a lo largo de toda la cadena de generación y fabricación de materiales, desde el agricultor hasta el trabajador de la planta
15 de procesamiento.

Finalmente, debido al amoníaco, el material de caucho resultante tiene un fuerte olor que lo hace poco atractivo para aplicaciones como calzado deportivo, a pesar de sus propiedades mecánicas
20 superiores. Para estas aplicaciones, la alternativa actual es usar el caucho natural sin amoníaco, que también deriva en un caucho con un olor desagradable debido a la descomposición. Además, este material necesita grandes cantidades de agua para procesarlo.

Además, los biocidas usados para complementar los tratamientos de conservación tradicionales generan altos niveles de contaminación ambiental.

5 En consecuencia, es deseable desarrollar nuevos métodos de procesamiento del látex de caucho natural que no contienen amoníaco ni biocidas que contaminan el medioambiente o que no necesitan costosos tratamientos que eliminan el amoníaco y los biocidas antes de que los residuos se descarten en el
10 medioambiente. Preferentemente, dichos métodos producen caucho que tiene propiedades físicas, químicas y mecánicas equivalentes o superiores, así como el caucho y el látex con menos proteínas alergénicas, que el caucho tratado con amoníaco, convencional.

15 **Resumen**

En un aspecto, en la presente se proporciona un método para procesar el caucho natural sin usar amoníaco, el método comprende un paso de estabilización en donde una composición de látex
20 líquido se pone en contacto con un agente de estabilización que comprende un agente tensoactivo seleccionado del grupo que consiste en sulfonatos de alquilbenceno, alcoholes de ácidos grasos y alcoholes de ácidos grasos etoxilados.

En otro aspecto, en la presente se proporciona un método que comprende uno o más de los siguientes pasos: (a) un paso de recolección en donde el látex líquido se recoge de una planta y preferentemente, se filtra para eliminar las impurezas del medioambiente; (b) un paso de estabilización en donde una composición de látex líquido se refrigera y/o se pone en contacto con un agente estabilizador; (c) un paso de preservación en donde la composición de látex líquido se pone en contacto con un agente de preservación; (d) un paso de ajuste del pH en donde la composición de látex líquido se pone en contacto con un agente para el ajuste del pH; (e) un paso de almacenamiento en donde la composición de látex líquido se almacena durante un período de tiempo; y (f) un paso de coagulación en donde la composición de látex líquido se pone en contacto con un agente de coagulación y, de ese modo, forma una composición de látex sólido.

También se proporciona en la presente una composición de látex libre de amoníaco. En algunas realizaciones, la composición se produce mediante un método según se proporciona en la presente.

20

Otros objetivos y características de la invención serán en parte evidentes y en parte se señalan a continuación.

Breve descripción de los dibujos

25

La Figura 1 es una representación gráfica del dispositivo de DMA NETZSCH usado para los experimentos de ensayo corte doble, según se describe en el Ejemplo 10.

5 La Figura 2 es una representación gráfica de un corte transversal del dispositivo de la Figura 1 e ilustra el ensayo cíclico con doble corte como se describe en el Ejemplo 10.

La Figura 3 ilustra el comportamiento de esfuerzo observado
10 durante el ensayo dinámico al 30% de la deformación de corte doble a 1 Hz y a 21°C, como se describe en el Ejemplo 10.

La Figura 4 ilustra el comportamiento de esfuerzo normalizado observado durante el ensayo dinámico al 30% del esfuerzo de corte
15 doble a 1 Hz y a 21°C, como se describe en el Ejemplo 10.

La Figura 5 ilustra el comportamiento de esfuerzo observado durante el ensayo dinámico al 50% del esfuerzo de doble corte a 1 Hz, como se describe en el Ejemplo 10.

20 La Figura 6 ilustra el comportamiento de esfuerzo normalizado observado durante el ensayo dinámico al 50% del esfuerzo de doble corte a 1 Hz y a 21°C, como se describe en el Ejemplo 10.

La Figura 7 es una ilustración gráfica de un dispositivo de DMA Eplexor® 500 N NETZSCH usado en un ensayo de relajación, como se describe en el Ejemplo 11.

5 La Figura 8 ilustra el comportamiento de esfuerzo observado durante el ensayo de relajación al 30% del esfuerzo y a 21°C, como se describe en el Ejemplo 11.

La Figura 9 ilustra el comportamiento de esfuerzo normalizado
10 observado durante el ensayo de relajación al 30% de esfuerzo y a 21°C, como se describe en el Ejemplo 11.

La Figura 10 ilustra la respuesta de esfuerzo observada durante la relajación al 30% del esfuerzo de elongación y a dos
15 temperaturas distinguibles, a 21°C y a 50°C, como se describe en el Ejemplo 11.

La Figura 11 ilustra la respuesta de esfuerzo normalizado observada durante la relajación al 30% de esfuerzo de elongación
20 y a dos temperaturas distinguibles, a 21°C y a 50°C, como se describe en el Ejemplo 11.

La Figura 12 ilustra el comportamiento de esfuerzo durante el ensayo de relajación al 30% de esfuerzo y a 3 temperaturas

distinguibles (21°C, 50°C y 80°C), como se describe en el Ejemplo 11.

La Figura 13 ilustra el comportamiento de esfuerzo normalizado observado durante el ensayo de relajación al 30% del esfuerzo y a 3 temperaturas distinguibles (21°C, 50°C y 80°C), como se describe en el Ejemplo 11.

La Figura 14 ilustra el comportamiento de esfuerzo observado durante el ensayo de relajación al 50% del esfuerzo y a 21°C, como se describe en el Ejemplo 11.

La Figura 15 ilustra el comportamiento de esfuerzo normalizado observado durante el ensayo de relajación al 50% de esfuerzo y a 21°C, como se describe en el Ejemplo 11.

La Figura 16 es una ilustración de un ensayo de la resistencia al desprendimiento a 180° descrito en el Ejemplo 12, que se realizó de acuerdo con la Norma de ASTM F2256.

La Figura 17 ilustra los resultados del ensayo de la resistencia al desprendimiento para la Composición de pegamento A y un pegamento basado en acetato de polivinilo disponible comercialmente.

La Figura 18 ilustra los resultados del ensayo de la resistencia al desprendimiento de la Composición de pegamento B y tres pegamentos de cuero disponibles comercialmente. El pegamento 1 es un adhesivo de caucho natural con amoníaco, el pegamento 2 es un adhesivo de cuero basado en un solvente con una composición de acetato de etilo, heptano y ciclohexano y el pegamento 3 es un adhesivo de cuero basado en un solvente con una composición de acetato de etilo, acetona, nafta al solvente y óxido de zinc.

10 La Figura 19 es una ilustración del método del ensayo del esfuerzo de corte para adhesivos de pisos y alfombras descritos en el Ejemplo 13, que se realizó de acuerdo con la Norma ASTM D6004.

15 La Figura 20 ilustra los resultados del ensayo de resistencia al corte del Compuesto de pegamento B y un adhesivo basado en un solvente para alfombras disponible comercialmente con una composición de n-hexano, tolueno y naftaleno.

20 La Figura 21 ilustra geometrías de un gel de apilamiento y un gel de resolución, donde el gel de apilamiento aloja los receptáculos de muestras.

La Figura 22 ilustra el proceso de electroforesis donde una corriente eléctrica empuja a las moléculas a viajar desde el cátodo hacia el lado del ánodo.

5 La Figura 23 ilustra un gráfico que es el resultado del ensayo de la electroforesis realizado en aproximadamente el 35% de muestras de látex líquido con contenido de caucho seco, es decir, látex con amoníaco, látex de campo libre de aditivos, Alfapreno y Betapreno.

10

La Figura 24 ilustra una imagen y un gráfico que es el resultado del ensayo de electroforesis realizado en aproximadamente el 60% de muestras de látex líquido centrifugado con contenido de caucho seco, es decir, Alfapreno, Betapreno y dos muestras de látex con
15 amoníaco.

Descripción detallada

En la presente se proporcionan métodos para procesar caucho
20 natural, también denominado látex, sin usar amoníaco.

Los métodos libres de amoníaco descritos en la presente ofrecen varias ventajas sobre los métodos tradicionales para el procesamiento de látex. Por ejemplo, los métodos descritos en la presente no necesitan la exposición de los trabajadores al
25 amoníaco líquido o vapor y, en consecuencia, son mucho menos

5 peligrosos para la salud de las personas que participan en la producción, el tratamiento y la manipulación del caucho natural. Además, los productos residuales del presente proceso están libres de amoníaco y, en consecuencia, son mucho menos dañinos para el medioambiente que los subproductos del procesamiento basado en amoníaco tradicionales y no contienen plaguicidas, biocidas o microbicidas.

10 En las realizaciones preferidas, los métodos descritos en la presente pueden producir látex líquido que tiene una vida útil de un año o más (por ejemplo, por lo menos dos años, por lo menos tres años o incluso más), que es mucho más prolongado que el látex tratado con amoníaco tradicional. Como se usa en la presente, el término "vida útil" se refiere al período de tiempo
15 durante el cual un producto se puede almacenar en condiciones ambientales (es decir, sin refrigeración o congelamiento) sin presentar una degradación o un cambio importante en sus propiedades físicas o químicas.

20 En forma similar, las composiciones de caucho libres de amoníaco descritas en la presente ofrecen varias ventajas sobre el caucho tratado con amoníaco, tradicional. Por ejemplo, los métodos descritos en la presente producen una composición de látex líquido que es no alergénica (debido a la ausencia de amoníaco
25 agregado). El látex producido de acuerdo con los métodos

descritos en la presente no presenta los olores fuertes
característicos del amoníaco agregado, que lo hace más atractivo
en las aplicaciones que miran al consumidor como el calzado
atlético. Además, el caucho libre de amoníaco producido de
5 acuerdo con los métodos descritos en la presente es puro y con
un color más transparente que el caucho tratado con amoníaco
tradicional y, en consecuencia, es más atractivo para el uso en
aplicaciones médicas. Además, el caucho libre de amoníaco de la
invención tiene características fisicoquímicas superiores al
10 caucho tratado con amoníaco tradicional.

Como se describe más detalladamente a continuación, los métodos
provistos en la presente pueden comprender uno o más de los
siguientes pasos: (a) un paso de recolección, en donde el látex
15 líquido se recolecta de una planta y, preferentemente, se filtra
para eliminar impurezas del medioambiente; (b) un paso de
estabilización en donde una composición de látex líquido se
refrigera y/o se pone en contacto con un agente de
estabilización; (c) un paso de preservación en donde la
20 composición de látex líquido se pone en contacto con el agente
de preservación; (d) un paso de almacenamiento en donde la
composición de látex líquido se almacena durante un período de
tiempo; y (e) un paso de coagulación en donde la composición de
látex líquido se pone en contacto con un agente de coagulación
25 y forma, de ese modo, una composición de látex sólido.

Componentes

Los métodos provistos en la presente pueden utilizar uno o más
5 de (1) un agente de estabilización; (2) un agente de preservación; (3) un agente para el ajuste del pH; y (4) un agente de coagulación. Estos componentes se describen más detalladamente a continuación.

10 Agente de estabilización

Los métodos provistos en la presente pueden utilizar un agente de estabilización. El agente de estabilización actúa para estabilizar y preservar el látex en forma líquida (es decir,
15 para impedir la coagulación). Ventajosamente, el agente de estabilización no comprende amoníaco.

El agente de estabilización puede comprender un agente tensoactivo. El agente tensoactivo puede ser, por ejemplo, un
20 agente tensoactivo aniónico o no iónico. Por ejemplo, el agente de estabilización puede comprender uno o más agentes tensoactivos seleccionados del grupo que consiste en sulfonatos de alquilbenceno, alcoholes de ácidos grasos y alcoholes de ácidos grasos etoxilados.

Los ejemplos no taxativos de los agentes de estabilización incluyen ácido metano sulfónico, ácido paratolueno sulfónico, ácido 2-sulfoacético, ácido 2-naftalensulfónico, ácido 2-antracensulfónico, ácido p-metilbencenosulfónico, ácido 4-amino-2,3-diclorobencenosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido 1-fenantanosulfónico, ácido fenolsulfónico, ácido etanosulfónico, ácido propanosulfónico, ácido butanosulfónico, ácido pentanosulfónico, ácido hexanosulfónico, ácido heptanosulfónico, ácido octanosulfónico, ácido nonanosulfónico, ácido decanosulfónico, ácido isopropanosulfónico, ácido terbutanosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido orto-toluenosulfónico, ácido dodecilbenceno sulfónico, ácido metilbenceno sulfónico, ácido tercbutil sulfónico, ácido propilbenceno sulfónico, ácido metilbenceno sulfónico, ácido etilbenceno sulfónico, ácido butilbenceno sulfónico, ácido pentilbenceno sulfónico, ácido hexilbenceno sulfónico, ácido heptilbenceno sulfónico, ácido octilbenceno sulfónico, ácido nonilbenceno sulfónico, ácido decabenceno sulfónico, ácido undecabenceno sulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido 10-alcanforsulfónico, ácido metasulfónico, ácido xilenosulfónico, alcohol láurico, alcohol láurico etoxilado, alcoholes de cadena larga etoxilados que tienen entre 7 y 15 carbonos y mezclas o combinaciones de ellos. Generalmente, el agente tensoactivo puede ser acuoso o anhidro. Por ejemplo, el agente de estabilización puede comprender un alcohol láurico

etoxilado. Como otro ejemplo, el agente de estabilización puede comprender un ácido dodecilbenceno sulfónico.

Agente de preservación

5

Los métodos provistos en la presente pueden utilizar un agente de preservación. El agente de preservación actúa para conservar el látex e impedir su degradación por bacterias u otros microorganismos o microfauna. Ventajosamente, el agente de preservación no comprende amoníaco.

El agente de preservación puede comprender un ácido. Por ejemplo, el agente de preservación puede comprender un ácido halogenado. Los ejemplos no taxativos de agentes de preservación adecuados incluyen ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico, ácido yódico y ácido bromhídrico. Generalmente, el ácido puede ser acuoso o anhidro. Por ejemplo, el agente de preservación puede comprender ácido fluorhídrico.

20 Sin ánimo de apegarnos a una teoría particular, se cree que el agregado de un ácido halogenado actúa para reemplazar al sulfuro de hidrógeno presente en la cisteína de los péptidos y/o proteínas en savia de látex natural y que este proceso actúa para mantener el látex natural en su forma líquida e impedir la degradación por microorganismos.

Agente para el ajuste del pH

Los métodos provistos en la presente pueden utilizar un agente
5 para el ajuste del pH. El agente para el ajuste del pH se puede
usar, si fuera necesario, para aumentar el pH de la composición
de látex líquido hasta un rango de entre 6 y 10, que es óptimo
para la estabilidad en almacenamiento de la composición.

10 Los ejemplos no taxativos de los agentes para el ajuste del pH
adecuados incluyen hidróxido de sodio, hidróxido de potasio,
aminas y mezclas o combinaciones de ellos.

Agente de coagulación

15 Los métodos provistos en la presente pueden utilizar un agente
de coagulación. El agente de coagulación, que también puede
denominarse en la presente un agente sintetizador, actúa para
coagular el látex líquido y producir, de ese modo, una
composición de látex sólido.

20

El agente de coagulación puede comprender un alcohol. Por
ejemplo, el agente de coagulación puede comprender un alcohol de
C₁ a C₈, más preferentemente, un alcohol de C₁ a C₆. Los ejemplos
no taxativos de los agentes de coagulación adecuados incluyen
25 metanol, etanol, n-propanol, alcohol bencílico, alcohol

isopropílico, alcohol isobutílico, alcohol butílico terciario, pentanol, hexanol, heptanol, octanol y mezclas o combinaciones de ellos. Generalmente, el alcohol puede ser acuoso o anhidro. Por ejemplo, el agente de coagulación puede comprender etanol.

5

Métodos para preparar composiciones de látex

Los métodos provistos en la presente pueden comprender uno o más de los siguientes pasos: (a) un paso de recolección en donde el
10 látex se recolecta de una planta y se filtra para eliminar todas las impurezas del medioambiente; (b) un paso de estabilización en donde una composición de látex líquido se refrigera y/o se pone en contacto con un agente de estabilización; (c) un paso de preservación en donde la composición de látex líquido se pone en
15 contacto con un agente de preservación; (d) un paso para el ajuste del pH en donde la composición de látex líquido se pone en contacto con un agente para el ajuste del pH; (e) un paso de almacenamiento en donde la composición de látex líquido se almacena durante un período de tiempo; y (f) un paso de
20 coagulación en donde la composición de látex líquido se pone en contacto con un agente de coagulación y forma de ese modo una composición de látex sólido. Estos pasos se describen más detalladamente a continuación.

25 Paso de recolección

Los métodos provistos en la presente opcionalmente pueden comprender un paso de recolección en donde el látex líquido natural se recolecta de una planta.

5

El paso de recolección puede comprender filtrar el látex líquido natural para eliminar objetos extraños y contaminantes. Por ejemplo, el látex líquido natural se puede filtrar usando un tamiz o malla que tiene un tamaño de los poros de 5 mm o menos,
10 4 mm o menos, 3 mm o menos, 2 mm o menos o 1 mm o menos.

Opcionalmente, el látex líquido natural se puede almacenar durante un período de tiempo previo al paso de estabilización. Por ejemplo, el látex líquido natural se puede almacenar durante
15 un período de entre 0 hora y 10 horas antes del paso de estabilización.

Paso de estabilización

20 Los métodos provistos en la presente pueden comprender un paso de estabilización en donde una composición de látex líquido se pone en contacto con un agente de estabilización y proporciona de ese modo una composición de látex líquido estabilizada. La composición de látex líquido puede comprender, por ejemplo, un

látex líquido natural que se ha recolectado de una planta y opcionalmente filtrado como se describe anteriormente.

El paso de estabilización puede comprender agregar el agente de estabilización en una cantidad del 0,1% al 30% en volumen y más normalmente en una cantidad del 0,5% en volumen al 5% en volumen, en relación con el volumen inicial de la composición de látex líquido. Por ejemplo, el agente de estabilización se puede agregar en una cantidad de por lo menos el 0,1% en volumen, por lo menos el 0,2% en volumen, por lo menos el 0,5% en volumen, por lo menos el 1,0% en volumen, por lo menos el 1,5% en volumen o por lo menos el 2,0% en volumen en relación con el volumen inicial de la composición de látex líquido. En las realizaciones preferidas, el agente de estabilización se agrega en una cantidad de entre el 0,5% y el 3% en volumen, por ejemplo, entre el 0,5% y el 2,5% o entre el 1% y el 2% en volumen en relación con el volumen inicial de la composición de látex líquido.

Alternativamente, en algunas realizaciones, el paso de estabilización puede comprender refrigerar la composición de látex líquido. Por ejemplo, el paso de estabilización puede comprender refrigerar la composición de látex a una temperatura no mayor de 5°C durante un período de por lo menos 12 horas.

El paso de estabilización puede comprender refrigerar la composición de látex líquido a una temperatura no mayor de 4°C o no mayor de 3°C. El paso de estabilización puede comprender refrigerar la composición de látex líquido durante un período de
5 por lo menos 16 horas, por lo menos 20 horas, por lo menos 24 horas, por lo menos 30 horas, por lo menos 36 horas o por lo menos 48 horas.

Cuando la composición de látex líquido comprende látex natural
10 recolectado de una planta y el paso de estabilización comprende refrigerar la composición de látex líquido, el método preferentemente comprende iniciar el paso de estabilización antes de 72 horas después de que el látex natural se recolecta de la planta. Por ejemplo, el paso de estabilización
15 preferentemente se inicia antes de 48 horas, antes de 36 horas, antes de 30 horas, antes de 24 horas, antes de 16 horas, antes de 12 horas o incluso antes de 8 horas después de que el látex natural se recolecta de la planta.

20 Opcionalmente, el paso de estabilización puede comprender refrigerar la composición de látex líquido y poner en contacto la composición de látex líquido con un agente de estabilización como se describe anteriormente.

25 Paso de preservación

Los métodos provistos en la presente pueden comprender opcionalmente un paso de preservación en donde la composición de látex líquido se pone en contacto con un agente de preservación y proporciona de ese modo una composición de látex líquido preservada. Una composición de látex líquido que se ha estabilizado y preservado se denomina en la presente composición de látex líquido "estabilizada y preservada".

El paso de estabilización y el paso de preservación se pueden llevar a cabo en cualquier orden o en forma simultánea. En algunos casos, el agente de estabilización también actúa como un agente de preservación y así, el agregado de un agente de preservación no es necesario. Por ejemplo, un paso de preservación por separado puede ser innecesario cuando el agente de estabilización es un sulfonato de alquilbenceno (por ejemplo, un ácido dodecilbenceno sulfónico) y/o cuando el agente de estabilización está presente en una cantidad mayor del 1% en volumen de la composición de látex líquido. En dichos casos, el agente de estabilización también funciona como un agente de preservación como se describe en la presente.

El paso de preservación puede comprender agregar el agente de preservación en una cantidad de entre el 0,05% y el 30% en volumen y más normalmente en una cantidad de entre el 0,1% en

volumen y el 5% en volumen, en relación con el volumen inicial de la composición de látex líquido. Por ejemplo, el agente de preservación se puede agregar en una cantidad de por lo menos el 0,05% en volumen, por lo menos el 0,1% en volumen, por lo menos el 0,2% en volumen, por lo menos el 0,5% en volumen, por lo menos el 1,0% en volumen, por lo menos el 1,5% en volumen o por lo menos el 2,0% en volumen en relación con el volumen inicial de la composición de látex líquido. En realizaciones preferidas, el agente de preservación se agrega en una cantidad de entre el 0,05% y el 2% en volumen, por ejemplo, entre el 0,05% y el 1% o entre el 0,1% y el 0,5% en volumen en relación con el volumen inicial de la composición de látex líquido.

Paso de ajuste del pH

15

Los métodos provistos en la presente opcionalmente pueden comprender un paso de ajuste del pH en donde la composición de látex líquido se pone en contacto con un agente para el ajuste del pH.

20

Las composiciones de látex líquido normalmente tienen un pH de entre 6 y 10, que es óptimo para la estabilidad en el estante. Sin embargo, después del paso de preservación, el pH de la composición de látex líquido puede estar por debajo del rango deseado (por ejemplo, entre 3 y 5). En dichos casos, es deseable

25

realizar un paso de ajuste del pH en donde la composición de látex líquido se pone en contacto con un agente para el ajuste del pH en una cantidad suficiente para llevar el pH de la composición de látex líquido al rango deseable (es decir, entre 5 6 y 10).

Paso de almacenamiento

Los métodos provistos en la presente opcionalmente pueden comprender un paso de almacenamiento en donde la composición de 10 látex líquido estabilizada y preservada se almacena durante un período de tiempo antes de la coagulación.

La composición se puede almacenar durante un período de tiempo de por lo menos 1 día, por lo menos 1 semana, por lo menos 2 15 semanas, por lo menos 3 semanas, por lo menos 4 semanas, por lo menos 1 mes, por lo menos 2 meses, por lo menos 3 meses, por lo menos 6 meses, por lo menos 1 año, por lo menos 2 años o incluso por lo menos 3 años o más.

20 Paso de coagulación

Los métodos provistos en la presente opcionalmente pueden comprender un paso de coagulación en donde la composición de látex líquido se pone en contacto con un agente de coagulación 25 y de ese modo forma una composición de látex sólido.

El paso de coagulación puede comprender agregar el agente de coagulación en una cantidad de entre el 0,5% y el 50% en volumen, en relación con el volumen inicial de la composición de látex líquido. Por ejemplo, el agente de coagulación se puede agregar en una cantidad de por lo menos el 1% en volumen, por lo menos el 5% en volumen, por lo menos el 10% en volumen, por lo menos el 15% en volumen, por lo menos el 20% en volumen, por lo menos el 25% en volumen o por lo menos el 30% en volumen en relación con el volumen inicial de la composición de látex líquido. En realizaciones preferidas, el agente de coagulación se agrega en una cantidad de entre el 10% y el 50% en volumen, por ejemplo, entre el 15% y el 40% o entre el 20% y el 40% en volumen en relación con el volumen inicial de la composición de látex líquido.

Composiciones de látex líquido preservadas y estabilizadas

En la presente, también se provee una composición de látex líquido preservada y estabilizada libre de amoníaco. En algunas realizaciones, la composición se produce mediante un método descrito en la presente.

Por ejemplo, la composición de látex líquido preservada y estabilizada puede comprender: (a) látex; (b) un agente de

estabilización, que se puede seleccionar como se describe anteriormente; y (c) opcionalmente, un agente de preservación, que se puede seleccionar como se describe anteriormente.

5 La composición de látex líquido preservada y estabilizada preferentemente comprende látex natural. Normalmente, la composición comprende látex en una cantidad de entre el 80% en volumen y el 99% en volumen. Por ejemplo, la composición de látex líquido preservada y estabilizada puede comprender látex en una
10 cantidad de por lo menos el 80% en volumen, por lo menos el 85% en volumen, por lo menos el 90% en volumen, por lo menos el 95% en volumen, por lo menos el 96% en volumen, por lo menos el 97% en volumen, por lo menos el 98% en volumen o por lo menos el 99% en volumen.

15

Normalmente, la composición de látex líquido preservada y estabilizada comprende el agente de estabilización en una cantidad de entre el 0,1% y el 30% en volumen y más normalmente en una cantidad de entre el 0,5% en volumen y el 5% en volumen.
20 Por ejemplo, la composición puede comprender el agente de estabilización en una cantidad de por lo menos el 0,1% en volumen, por lo menos el 0,2% en volumen, por lo menos el 0,5% en volumen, por lo menos el 1,0% en volumen, por lo menos el 1,5% en volumen o por lo menos el 2,0% en volumen.

25

Normalmente, la composición de látex líquido preservada y estabilizada comprende el agente de preservación en una cantidad de entre el 0,1% y el 30% en volumen y más normalmente en una cantidad de entre el 0,5% en volumen y el 5% en volumen. Por ejemplo, la composición puede comprender el agente de preservación en una cantidad de por lo menos el 0,05% en volumen, por lo menos el 0,1% en peso, por lo menos el 0,2% en volumen, por lo menos el 0,5% en volumen, por lo menos el 1,0% en volumen, por lo menos el 1,5% en volumen o por lo menos el 2,0% en volumen.

10

La composición de látex líquido libre de amoníaco estabilizada provista en la presente es más estable que su equivalente basado en amoníaco. Las propiedades reológicas de las composiciones provistas en la presente se mantienen constantes en el tiempo (por ejemplo, durante por lo menos dos años, por lo menos tres años o más) cuando se almacena a temperatura ambiente. Por otra parte, las propiedades reológicas del látex basado en amoníaco cambian mucho en el tiempo y afectan la capacidad de procesamiento y la manipulación. Según cuál sea el contenido de amoníaco, la viscosidad del látex líquido basado en amoníaco puede duplicarse (0,35% en peso de amoníaco) o incluso aumentarse un factor de 6 (0,8% en peso de amoníaco) durante un período de 45 días. La vida útil del látex líquido basado en amoníaco es como máximo 4 meses, en cuyo punto comienza a descomponerse.

25

Además, el caucho sólido libre de amoníaco producido usando los métodos provistos en la presente presenta una mejora importante en las propiedades mecánicas. Estos aumentos en las propiedades mecánicas pueden derivar en la reducción del material durante la fabricación, que no solo reduce el costo, sino que también da como resultado productos más livianos. Esto es particularmente ventajoso en aplicaciones como, por ejemplo, la fabricación de calzado atlético, donde los materiales resistentes y livianos son altamente deseables.

10

Composiciones de caucho sólido

En la presente, también se provee una composición de caucho sólido libre de amoníaco. Preferentemente, la composición se produce mediante un método como se describe anteriormente. Por ejemplo, la composición de caucho sólido se puede preparar mediante el contacto de una composición de látex líquido preservada y estabilizada como se describe anteriormente con un agente de coagulación.

20

Las mediciones mecánicas dinámicas, presentadas en las Figuras 3 y 5, muestran que el caucho sólido libre de amoníaco producido usando los métodos descritos en la presente muestran una mejora importante en las propiedades mecánicas. Un ensayo de relajación, donde se impone un 30% de esfuerzo de corte en la

25

muestra de caucho delgado, presenta un esfuerzo que es por lo menos el doble del esfuerzo observado con el caucho natural basado en amoníaco. Una formulación que se describe como "Betapreno" en el ejemplo siguiente tiene un esfuerzo que es 2,3 veces más alto que el sistema basado en amoníaco. Las formulaciones denominadas Alfapreno y Gammapreno, presentadas a continuación, son en promedio 1,8 veces más rígidas que sus iguales basados en amoníaco.

10 También es importante señalar que las composiciones de caucho sólido preparadas como se describe en la presente tuvieron un desempeño mecánico más alto cuando se las ensayó en forma dinámica usando un 30% de entrada de deformación sinusoidal. El esfuerzo presentado por el Alfapreno durante el ensayo dinámico
15 aumentó un factor de 1,6, el Gammapreno aumentó un factor de 1,5 y el Betapreno aumentó un factor de 1,3 cuando se lo comparó con el caucho natural basado en amoníaco (Figura 3). Los efectos de la amortiguación e histéresis total de las formulaciones de caucho libres de amoníaco nuevas son los mismos con todas las
20 formulaciones de caucho, como se muestra en las curvas normalizadas presentadas en la Figura 4. Por lo tanto, los efectos durante el uso del producto, como, por ejemplo, el calentamiento de neumáticos de automotores durante el uso, permanecen sin ser afectados.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos no taxativos se proveen para ilustrar más la presente invención.

5

Ejemplo 1: Síntesis de Alfapreno

Se preparó una composición de látex líquido estabilizada y preservada mediante la combinación de: 98,6% en volumen de látex
10 crudo filtrado; 1,0% en volumen de alcohol láurico etoxilado (7 moles); y 0,4% en volumen de una mezcla de 50% de ácido fluorhídrico y 50% de agua.

El látex estabilizado y preservado se almacenó durante dos meses
15 sin degradación observada. Luego se creó una composición de caucho sólido agregando 300 mL de alcohol etílico a 1 L de látex líquido estabilizado y preservado.

Ejemplo 2: Síntesis de Deltapreno

20

Se preparó una composición de látex líquido estabilizado y preservado mediante la combinación de: 98,6% en volumen de látex crudo filtrado; 1,0% en volumen de una mezcla de 50% de alcohol láurico etoxilado (3 moles) y 50% de alcohol láurico etoxilado

(7 moles) con un promedio molar de 5 moles; y 0,4% en volumen de una mezcla de 50% de ácido fluorhídrico y 50% de agua.

El látex estabilizado y preservado se almacenó durante dos meses sin degradación observada. Luego se creó una composición de caucho sólido mediante el agregado de 300 mL de alcohol etílico a 1 L del látex líquido estabilizado y preservado.

Ejemplo 3: Síntesis de Gammapreno

10

Se preparó una composición de látex líquido estabilizado y preservado mediante la combinación de: 98,6% en volumen de látex crudo filtrado; 1% en volumen de alcohol láurico etoxilado (9 moles); y 0,4% en volumen de una mezcla de 50% de ácido fluorhídrico y 50% de agua.

El látex estabilizado y preservado se almacenó durante dos meses sin degradación observada. Luego se creó una composición de caucho sólido mediante el agregado de 300 mL de alcohol etílico a 1 L del látex líquido estabilizado y preservado.

Ejemplo 4: Síntesis de Omegapreno

Se preparó una composición de látex líquido estabilizado y preservado mediante la combinación de: 98,6% en volumen de látex

crudo filtrado; 1% en volumen de alcohol láurico etoxilado (10 moles); y 0,4% en volumen de una mezcla de 50% de ácido fluorhídrico y 50% de agua.

- 5 El látex estabilizado y preservado se almacenó durante dos meses sin degradación observada. Luego se creó una composición de caucho sólido mediante el agregado de 300 mL de alcohol etílico a 1 L del látex líquido estabilizado y preservado.

10 Ejemplo 5: Síntesis de Epsilonpreno

Se preparó una composición de látex líquido estabilizado y preservado mediante la combinación de: 98,6% en volumen de látex crudo filtrado; 1% en volumen de alcohol láurico etoxilado (12 moles); y 0,4% en volumen de una mezcla de 50% de ácido fluorhídrico y 50% de agua.

El látex estabilizado y preservado se almacenó durante dos meses sin degradación observada. Luego se creó una composición de caucho sólido mediante el agregado de 300 mL de alcohol etílico a 1 L del látex líquido estabilizado y preservado.

Ejemplo 6: Síntesis de Thetapreno

Se preparó una composición de látex líquido estabilizado y preservado mediante la combinación de: 98,6% en volumen de látex crudo filtrado; 1% en volumen de alcohol láurico etoxilado (18 moles); y 0,4% en volumen de una mezcla de 50% de ácido fluorhídrico y 50% de agua.

El látex estabilizado y preservado se almacenó durante dos meses sin degradación observada. Luego se creó una composición de caucho sólido mediante el agregado de 300 mL de alcohol etílico a 1 L de látex líquido estabilizado y preservado.

Ejemplo 7: Síntesis de betapreno

Se preparó una composición de látex líquido estabilizado y preservado mediante la combinación de: 98,0% del látex crudo filtrado; y 2,0% en volumen de ácido dodecilbenceno sulfónico lineal.

El látex estabilizado y preservado se almacenó durante dos meses sin degradación observada. Luego se creó una composición de caucho sólido mediante el agregado de 300 mL de alcohol etílico a 1 L del látex líquido estabilizado y preservado.

Ejemplo 8: Síntesis de Fipreno

Se preparó una composición de látex líquido estabilizado y preservado almacenando 100,0% en volumen de látex crudo filtrado durante veinticuatro (24) a cuarenta y ocho (48) horas, después de lo cual luego se creó una composición de caucho sólido mediante el agregado de 300 mL de alcohol etílico a 1 L del látex líquido estabilizado y preservado.

Ejemplo 9: Materiales y preparación de muestras

Los siguientes materiales y pasos de preparación se usaron para preparar muestras para el uso en los métodos de ensayo que también se describen a continuación.

Se usaron muestras de materiales de caucho natural libre de amoníaco (NR) (Alfapreno, Betapreno, Gammapreno, Fipreno) producidas en Victoria, Colombia, para la caracterización mecánica. Las hojas corrugadas de caucho natural se comprimieron entre dos placas de aluminio, previamente limpiadas con acetona y se colocaron en el horno de convección YAMATO a 70°C durante 4 horas para garantizar la relajación completa entre las placas y el moldeo correcto de un espécimen plano. Después del moldeo por compresión de las hojas de caucho natural planas, se usó una cuña rectangular de 7,50 mm de ancho para cortar la muestra de ensayo de relajación de corte desde la hoja para garantizar que todas las muestras tuvieran la misma área de corte transversal.

En forma similar, se usó una cuña cilíndrica de 10 mm de diámetro para cortar el espécimen de ensayo de doble corte desde la hoja para garantizar que todas las muestras tuvieran la misma área de corte transversal.

5

Ejemplo 10: Mediciones dinámicas en doble corte

Métodos de ensayo

Se empleó un analizador mecánico dinámico (DMA) Eplexor® 500 N
10 NETZSCH para la caracterización de curvas de Lissajous y
tangentes delta para cada muestra específica. El DMA NETZSCH es
un analizador dinámico capaz de lograr fuerzas altas (hasta 500
Newton, comparados con los 20 Newton como máximo de los
dispositivos de DMA comunes) pueden realizar ensayos
15 transitorios y dinámicos dentro de un rango de frecuencia de
0,01 Hz y 100 Hz. El instrumento también es capaz de realizar
ensayos dentro de un rango de temperaturas de 20°C y 500°C. Es
importante señalar que el ensayo de corte único crea una carga
de momento sobre la muestra y no es representativo del corte
20 puro. Por ese motivo, usamos el dispositivo de DMA NETZSCH para
eliminar los momentos y basarnos puramente en la carga impulsada
por el corte. La Figura 1 incluye una representación gráfica de
una porción seleccionada del DMA NETZSCH (ilustrada como el
dispositivo 100), como se usa en los siguientes ejemplos.

25

Las flechas de la Figura 1 ilustran el proceso general a través del cual se puede cargar una muestra en el dispositivo 100 para el ensayo. El dispositivo 100 comprende un implemento para la carga de muestras 105 (el "implemento 105") que se puede acoplar en forma removible con un accesorio de doble corte 110. El implemento 105 comprende los receptáculos cilíndricos 115 que tienen las superficies 120 sobre las cuales se puede adherir, fijar o acoplar de otro modo una muestra 125. Una vez que la muestra 125 se acopla con las superficies 120 y que los receptáculos cilíndricos individuales 115 del implemento 105 están unidos o acoplados juntos, el implemento 105 se puede insertar o recibir en el accesorio de doble corte 110. Más específicamente, el implemento 105 se puede posicionar a través de los orificios 130 del accesorio de doble corte 110. Como se ilustra en la Figura 2, después de que el implemento 105 se recibe en el accesorio de doble corte 110, el dispositivo 100 puede imponer una carga de corte puro sobre la muestra 125 a través de un movimiento oscilatorio (por ejemplo, empujando la muestra 125 en forma reiterada a moverse una distancia predeterminada en una dirección ascendente y una dirección descendente).

Para lograr una carga de corte tan perfecta como sea posible, el espesor de la muestra dentro de la separación de corte se mantuvo entre 1 mm y 2 mm. Para cada ejemplo, la muestra se adhirió entre

los receptáculos cilíndricos usando el adhesivo de cianoacrilato a fin de lograr la mayor estabilidad posible del adhesivo con las superficies de contacto. Después de que dos muestras cilíndricas (diámetro = 10 mm y espesor = 1,5 mm) se adhirieron a los receptáculos de metal, se aplicó presión para garantizar la adhesión correcta y eliminar las burbujas de aire atrapadas entre la muestra y la superficie de metal. Las muestras se dejaron durante 24 horas a temperatura ambiente para garantizar que se logre el curado completo del adhesivo.

10

Una vez que se curó completamente, la muestra cilíndrica se insertó en el accesorio de doble corte en donde un movimiento oscilatorio impuso un doble corte puro sobre ambas muestras de caucho. Este estudio se centra en el ensayo de los materiales al 30% y al 50% del esfuerzo de corte a 1 Hz.

15

Observaciones del comportamiento del material

La evaluación de la curva de Lissajous extraída del ensayo cíclico permite la determinación de cuánta amortiguación presenta durante la deformación y cuán no lineal es el comportamiento viscoelástico del material. Un signo de que el material se comporta en una forma viscoelástica lineal es que las curvas de Lissajous se mantiene elíptico. La amortiguación del material se caracteriza por una propiedad denominada

20

25

tangente delta. Cuanto más ancha sea la elipse, mayor es la
tangente delta. Una elipse muy angosta que se acerca a una línea
significa escasa a ninguna amortiguación con una tangente delta
de cero. Una elipse ancha que se acerca a un círculo es un
5 material con solo amortiguación y ninguna elasticidad con una
tangente delta que se acerca al infinito. La ecuación siguiente
define la tangente delta a medida que la relación entre el módulo
de pérdida (amortiguación) y el módulo de almacenamiento
(componente elástico), que da una percepción de cuánta energía
10 se pierde y se disipa durante la carga dinámica.

$$\tan\delta = \frac{E''}{E'} = \frac{\text{módulo de pérdida}}{\text{módulo de almacenamiento}}$$

Al analizar la curva de Lissajous de esfuerzo del 30%, se puede
15 observar en la Figura 3 que los materiales de caucho libre de
amoníaco son más rígidos que un material procesado con amoníaco,
a medida que Fipreno alcanza un esfuerzo máximo de 258 kPa y el
proceso del caucho con amoníaco alcanza 124 kPa para el 30% del
ensayo de doble corte a 1 Hz.

20

La normalización de las curvas de la Figura 3 da como resultado
la Figura 4, donde es posible un análisis de la forma de la
curva. Se puede observar a partir de dicho gráfico que el ancho
de la curva para cada material es muy similar, lo cual indica
25 que todos los materiales tienen una tangente delta similar. En

forma similar, al 30% del ensayo, el 50% del ensayo da como resultado tendencias similares que los materiales de caucho libres de amoníaco presentan esfuerzos más altos y que dan como resultado valores de tangentes delta similares a un proceso de caucho con amoníaco (véanse las Figuras 5 y 6). Esto significa que si bien las muestras libres de amoníaco son más rígidas que el caucho que contiene amoníaco, el comportamiento viscoelástico fundamental es el mismo que para el amoníaco y los materiales de caucho libre de amoníaco.

10

Ejemplo 11: Mediciones de la relajación en la tensión

Métodos de ensayo

En forma similar al ensayo dinámico, el comportamiento de la relajación se caracterizó con el DMA Eplexor® N NETZSCH mediante la imposición del 10%, 30% y 50% de deformación estática a la tracción durante 10 minutos y el registro de la respuesta al esfuerzo del material con respecto al tiempo. La captura del comportamiento dependiente de la temperatura se hizo mediante el ensayo a 21°C, 50°C y 80°C. Además, cada muestra tuvo una superficie de corte transversal de 22,65 mm² y la distancia de sujeción o la longitud de la muestra para el 10%, 30% y 50% de los ensayos fueron 20 mm, 20 mm y 15 mm, respectivamente. La distancia de sujeción para el 50% del ensayo fue ligeramente menor debido a la limitación de la longitud del recorrido del

DMA. La siguiente ecuación define el esfuerzo de elongación mientras que la Figura 7 ilustra la configuración del ensayo de la relajación.

$$\text{Esfuerzo [\%]} = \frac{L_{\text{final}} - L_{\text{inicial}}}{L_{\text{inicial}}}$$

5

Más específicamente, la Figura 7 ilustra una representación gráfica de una porción seleccionada del DMA Eplexor® 500 N NETZSCH (ilustrado en la presente como un dispositivo 200) usado en el ensayo de la relajación. El dispositivo 200 comprende una
10 primera abrazadera 205 y una segunda abrazadera 210. Durante el ensayo, las abrazaderas 205, 210 pueden moverse hacia y desde uno a otro. Además, una muestra 215 se puede insertar en el dispositivo 200 entre las abrazadera 205, 210 y adherir, fijar o acoplar de otro modo a las abrazaderas 205, 210. Durante el
15 ensayo, como se indica en la Figura 7, las abrazaderas 205, 210 en primer lugar pueden estar separadas por una distancia L_1 ; las abrazaderas 205, 210 luego se pueden separar de manera tal que las abrazaderas 205, 210 están separadas por una distancia L_2 .

20 *Observaciones del comportamiento del material*

A medida que se impone el esfuerzo estático sobre la muestra, el esfuerzo experimentado por el material aumenta hasta su punto máximo en el cual luego empieza a caer. La relajación se define

como el tiempo necesario para que el material experimente el 1% de esfuerzo máximo experimentado al comienzo del ensayo. Las muestras de caucho de materiales libres de amoníaco se desempeñaron mejor que el caucho natural convencional procesador con el amoníaco en términos de la relajación. Como es observa en la Figura 8, el caucho procesado con amoníaco derivó en un material que es menos rígido que el caucho natural libre de amoníaco y se puede apreciar cómo el Fipreno alcanza cuatro veces los esfuerzos durante la relajación, mayores que el caucho procesado con amoníaco. Esta es una gran indicación del desempeño, ya que la formulación necesita menos refuerzos para crear un material más resistente o los materiales puros pueden formar una espuma para reducir el peso y, sin embargo, mantener las mismas propiedades mecánicas. Los cuatro materiales de caucho natural libre de amoníaco tienen un mejor desempeño que el caucho natural convencional procesado en amoníaco con respecto a la rigidez.

La Figura 9 representa los resultados normalizados de la Figura 8. La normalización de las curvas permite el análisis del comportamiento de decadencia de relajación y se puede observar que el Alfapreno, el Betapreno y el Gammapreno tienen la capacidad de relajarse mucho más rápido mientras que el Fipreno se comporta de una manera más elástica, lo cual minimiza el comportamiento de caída de la relajación.

Un aumento en la temperatura ambiental del ensayo aumenta el volumen libre entre las moléculas, que acelera la relajación y disminuye la rigidez del material. La realización del ensayo a 5 21°C, 50°C y 80°C permite el análisis de dichas curvas a temperaturas distinguibles y la investigación del comportamiento dependiente de la temperatura del material de caucho libre de amoníaco deriva en la determinación de que el comportamiento de la relajación de los materiales de caucho libre de amoníaco es 10 menos sensible al cambio de temperatura. La Figura 10 muestra la comparación del Betapreno y el caucho procesado con amoníaco donde se puede observar que un aumento en la temperatura de hecho reduce la rigidez de ambos materiales, pero es importante señalar que el Betapreno se mantiene más rígido que el caucho natural 15 convencional y que el comportamiento de la caída de la relajación no cambia, como se observa en la Figura 11.

Además, la misma oración se puede decir del ensayo a 80°C, donde se puede observar en la Figura 12 que el aumento de la 20 temperatura de 50°C a 80°C da como resultado que el Betapreno tiene un ligero cambio en el comportamiento de la caída de la relajación, pero como se observa en la Figura 13, permanece como el material más rígido dentro de la comparación.

Los polímeros presentan un comportamiento dependiente del tiempo y de la temperatura y a medida que se realiza el ensayo del nivel de esfuerzo grande, el material se comporta en una forma no lineal. Los regímenes no lineales son críticos para comprender
5 qué ocurre durante la aplicación del mundo real cuando los niveles de la deformación caen principalmente dentro de esta región. La Figura 14 muestra el 50% del ensayo de la relajación de los materiales libres de amoníaco. Se puede apreciar la manera en la cual que todos experimentan mucho mayores esfuerzos que
10 los ensayos del 30% de la Figura 13 precedente. La evaluación del comportamiento de caída del 30% y 50% de ensayo, como se observa en la Figura 15, se puede apreciar que un aumento en el esfuerzo no altera el comportamiento de la caída de la relajación. Dicha influencia mínima en el comportamiento de
15 caída indica que la caída es independiente de las aplicaciones de la deformación hasta el 50% de la deformación.

Ejemplo 12: pegamentos de caucho libre de amoníaco

20 Se prepararon composiciones de pegamento que comprenden caucho natural libre de amoníaco como se describe a continuación.

Composición de pegamento A (pegamento para papel): Se preparó una composición de pegamento mezclando una composición de caucho
25 natural Alfapreno (99,2% en peso) con hidroxietilcelulosa (0,8%

en peso). La composición de caucho natural tiene un contenido de caucho seco (DRC) de aproximadamente el 35%. La composición resultante fue útil, por ejemplo, como un pegamento para papel o cuero.

5

Composición de pegamento B (pegamento para madera y cuero): Se preparó una composición de pegamento mediante la mezcla de una composición de caucho natural Alfaceno centrifugado (99,0% en peso) con hidroxietilcelulosa (0,5% en peso) y colágeno (0,5% en peso). La composición de caucho natural centrifugado tiene un contenido de caucho seco (DRC) de aproximadamente el 60%. La composición resultante fue útil, por ejemplo, como un pegamento para madera y cuero.

10

Cada una de las composiciones de pegamento A y B se ensayó usando un ensayo de desprendimiento a 180°, que se realizó de acuerdo con la Norma ASTM F2256. Un ejemplo de ilustración del ensayo de desprendimiento se proporciona en la Figura 16. Como también se describe a continuación, una primera hoja 300 y una segunda hoja 305, cada una de las cuales tiene un ancho W, se separan a través de la aplicación de fuerzas F a las hojas 300, 305 durante el ensayo de desprendimiento. Las fuerzas F se aplicaron a las hojas 300, 305 en las direcciones indicadas por las flechas de la Figura 16.

15

20

De acuerdo con la norma ASTM F2256, la dureza interfacial del pegamento se informa a continuación:

$$T = \frac{F}{W}$$

5 donde F es la fuerza en Newton y W , el ancho en centímetros. Las muestras se cortaron de hojas de cuero de vaca de grano natural a un ancho W de 2,54 cm (1"). La Resistencia al desprendimiento de la Composición de pegamento A se comparó con el pegamento de acetato de polivinilo comercialmente disponible,
10 como se muestra en la Figura 17. La Tabla 1 presenta los resultados. Se puede observar que la Composición de pegamento A, con una resistencia al desprendimiento de 23,64 N/cm, tuvo una resistencia al desprendimiento mucho más alta que el adhesivo comercial, que presentó una resistencia al desprendimiento de
15 6,29 N/cm. Cada uno de los ensayos se repitió 6 veces y ambos materiales se desempeñaron en una forma repetible, con desviaciones normales de 1,91 y 0,68 N/cm, para la Composición de pegamento A y el pegamento comercial basado en PVA, respectivamente.

Tabla 1. Comparación de los resultados de los ensayos del desprendimiento del cuero de la composición de pegamento A (pegamento para papel) y un pegamento basado en PVA comercialmente disponible

Adhesivo	Resistencia al desprendimiento (N/cm)	Desviación estándar (N/cm)
Composición de pegamento A	23,64	1,91
Pegamento de Elmer (composición de acetato de polivinilo)	6,29	0,68

5

La resistencia al desprendimiento de la Composición de pegamento B se comparó con un cemento de caucho natural con amoníaco disponible comercialmente (Pegamento 1) y dos adhesivos para el cuero basados en acetato de etilo y en solvente comercialmente disponibles (Pegamentos 2 y 3), como se muestra en la Figura 18. La Tabla 2 presenta los resultados. Se puede observar que la Composición de pegamento B, con una resistencia al desprendimiento de 44,53 N/cm, tuvo una resistencia al desprendimiento mucho más alta que sus iguales adhesivos para el cuero comercialmente disponibles. La resistencia al desprendimiento del cemento de caucho natural con amoníaco (Pegamento 1) fue 15,72 N/cm y aquellas de los pegamentos basados en solvente y en acetato de etilo fueron 17,94 (Pegamento 2) y

3,63 N/cm (Pegamento 3), respectivamente. Todos los ensayos se repitieron 6 veces y fueron repetibles, como lo reflejan las desviaciones estándar mostradas en la Tabla 2.

5 **Tabla 2. Comparación de los resultados de los ensayos de la resistencia al desprendimiento del cuero de la composición de pegamento B (pegamento para madera y cuero) y diversos adhesivos comercialmente disponibles usados en la industria de la fabricación de calzado**

Adhesivo	Resistencia al desprendimiento (N/cm)	Desviación estándar (N/cm)
Composición de pegamento B	44,53	4,09
Pegamento 1	15,72	3,61
Adhesivo de látex con amoníaco		
Pegamento 2	36,63	5,47
Cemento para calzado transparente Angelus (acetato de etilo, heptano y ciclohexano)		
Pegamento 3	17,94	1,21
Adhesivo de contacto Pattex (acetato de etilo, acetona, solvente nafta, óxido de zinc)		

La resistencia al corte de la composición de pegamento B se comparó con un adhesivo para pisos y alfombras basado en solvente comercialmente disponible, usando ensayos realizados de acuerdo con la Norma ASTM D6004. Un ejemplo de ilustración del ensayo de la resistencia al corte se provee en la Figura 19, en donde un primer material 350 (provisto en la presente como un respaldo de alfombra) y un segundo material 355 (provisto en la presente como una madera enchapada) se adhirieron uno a otro. Durante el ensayo de la resistencia al corte, las fuerzas F se aplicaron a los materiales 350, 355 en las direcciones indicadas por las flechas de la Figura 19. De acuerdo con la norma ASTM D6004, la resistencia al corte interfacial del pegamento se informa a continuación

$$S = \frac{F}{L * W}$$

donde F es la fuerza en Newton, W es el ancho de la muestra en metros y L es la longitud de la muestra adherida al sustrato de madera enchapada en metros. Las muestras del ensayo del respaldo de alfombra se cortaron a 2,54 cm (1") de ancho y se adhirieron a la madera enchapada. En los ensayos, W y L fueron 2,54 cm y 7,62 cm, respectivamente. La Figura 20 compara la resistencia al corte de la Composición de pegamento B y del adhesivo para pisos y alfombras basado en solvente. La Tabla 3 presenta los resultados. Se puede observar que la Composición de pegamento B,

con una resistencia al corte de 203,15 kPa, tuvo una resistencia más alta que su igual adhesivo para alfombras basado en solvente disponible comercialmente, que presentó una resistencia al corte de 185,23 kPa. Los ensayos se repitieron 8 veces y los resultados fueron consistentes con desviaciones estándar de 47,08 y 54,82 kPa para la Composición de pegamento B y el adhesivo para alfombras comercial, respectivamente.

Tabla 3. Comparación de los resultados de ensayos de corte para alfombras de la composición de pegamento B (Pegamento para madera y cuero) y un adhesivo comercialmente disponible usado en la industria de los pisos y alfombras

Adhesivo	Resistencia al desprendimiento (kPa)	Desviación estándar (kPa)
Composición de pegamento B	203,15	47,08
Adhesivo para alfombras Parabond M-260 (n-hexano, tolueno, naftaleno)	185,23	54,82

Ejemplo 13: Ensayo alérgico

Preparación de muestras

Se sabe que el caucho natural contiene la proteína alergénica *Hevea Brasiliensis* (Hev b). De los 14 alergenicos reconocidos oficialmente hallados en el látex de caucho natural, se sabe que 4 son los más alergénicos: Hev b 1, Hev b3, Hev b 5 y Hev b 6.02. Para ensayar la cantidad de estos alergenicos presentes en el caucho natural libre de amoníaco, el Alfapreno del Ejemplo 1 y el Betapreno del Ejemplo 7 se compararon con el caucho natural con amoníaco y el látex de campo sin aditivos. Para realizar los ensayos con control, se debe ensayar el contenido de proteína de 11 litros de látex de caucho natural líquido obtenidos el mismo día de una plantación en Victoria, región de Caldas, Colombia y preparados en 7 muestras diferentes, usando el ensayo de electroforesis y el ensayo de ELISA. La tabla 4 presenta las muestras de látex líquido preparadas para el ensayo.

Tabla 4. Siete muestras de látex líquido usadas en el ensayo alergénico

Tipo de látex líquido	Especificaciones
Látex de campo libre de aditivos (1,1 litros)	Látex de campo preservado a 2°C
Alfapreno (1,1 litros) (Contenido de caucho seco de aproximadamente el 35%)	Según se especifica en el Ejemplo 1

Alfapreno centrifugado (1,1 litros) (Contenido de caucho seco de aproximadamente el 60%)	Según se especifica en el Ejemplo 1 y centrifugado hasta un contenido de caucho seco de aproximadamente el 60%
Betapreno (1,1 litros) (Contenido de caucho seco de aproximadamente el 35%)	Según se especifica en el Ejemplo 7
Betapreno centrifugado (1,1 litros) (contenido de caucho seco de aproximadamente el 60%)	Según se especifica en el Ejemplo 7 se centrifuga a un contenido de caucho seco de aproximadamente el 60%
Látex con amoníaco (1,1 litros) (Contenido de caucho seco de aproximadamente el 35%)	Se combinó 97,31% de látex de campo con 2,43% de un 24% de concentración de amoníaco, 0,14% de óxido de zinc y 0,12% de TMTD
Látex con amoníaco centrifugado (1,1 litros) (Contenido de caucho seco de aproximadamente el 60%)	Se combinó 97,31% de látex de campo con 2,43% de 24% de concentración de amoníaco, 0,14% de óxido de zinc y 0,12% de TMTD y se centrifugó hasta un contenido de caucho

	seco de aproximadamente el 60%
--	-----------------------------------

Ensayo de electroforesis

Para separar y determinar cualitativamente el contenido de las proteínas Hev b 1, Hev b 3 y Hev b5 y Hev b 6.02 de las siete muestras de látex líquido descritas en la Tabla 4, se realizó un ensayo de electroforesis sobre cada una de las muestras. Se realizaron dos ensayos por separado, uno para los cuatro centrifugados y uno para las tres muestras centrifugadas. Para cada ensayo, se usó un sistema de gel de dos capas apiladas verticalmente de aproximadamente 0,75 mm de espesor, gel apilado y gel de resolución, mantenido en el lugar entre dos placas de vidrio. La Figura 21 ilustra esquemáticamente un sistema de gel vertical 400 (en adelante, el "sistema 400") diseñado para realizar el ensayo de electroforesis descrito en la presente. En el sistema 400, una primera placa de vidrio 405 y una segunda placa de vidrio 410 se pueden posicionar para mantener un gel de resolución 414 y un gel apilado 420 entre las placas 405, 410. Un estándar 425 y las muestras 430 se pueden depositar en los receptáculos de muestra 435, los receptáculos de muestra 435 posicionados sobre una porción superior del sistema 400.

La composición de gel de resolución y el gel de apilamiento comprendía tres soluciones distinguibles descritas en la Tabla 5 - Tabla 7 siguientes. La composición de cada gel respectivo se presenta en las Tablas 8 y 9.

5

Tabla 5. Composición de la solución 1

Agente	Cantidad
Acrilamida [gramos]	29,2
Bis-acrilamida [gramos]	0,8
Relleno con agua destilada hasta [mL]	100

Tabla 6. Composición de la solución 2

Agente	Cantidad
Clorhidrato de (hidroximetil) aminometano (Tris-HCl) [gramos]	9,075
Sulfato de dodecilo de sodio en una concentración del 0,2% [gramos]	0,2
Relleno con agua destilada hasta [mL]	100

10

Tabla 7. Composición de la solución 3

Agente	Cantidad
Clorhidrato de (hidroximetil) aminometano (Tris-HCl) [gramos]	3,0725

Sulfato de dodecilo de sodio en una	0,2
concentración del 0,2% [gramos]	
Relleno con agua destilada hasta [mL]	100

Tabla 8. Composición de gel de resolución (15% de gel)

Agente	Cantidad
Solución 1 [mL]	5,5
Solución 2 [mL]	5,5
Persulfato de amonio en una	50
concentración del 10% [μL]	
N,N,N',N'-tetrametil etilendiamina [μL]	10

5 **Tabla 9. Composición de gel de apilamiento (4% de gel)**

Agente	Cantidad
Solución 1 [μL]	830
Solución 3 [μL]	2500
Agua destilada [μL]	1615
Persulfato de amonio en una	50
concentración del 10% [μL]	
N,N,N',N'-tetrametil etilendiamina [μL]	10

Se preparó una composición de tampón conductor de electricidad que rodea al sistema de gel durante el ensayo de electroforesis (mostrada en la Tabla 10). Además, una composición de tampón de

colorante, mostrada en la Tabla 11, se agregó a las muestras de látex líquido, como se muestra en las Tablas 12 y 13. Una vez preparada, los crisoles de muestra se calentaron a 100°C durante 5 minutos para permitir que el sulfato de dodecilo de sodio desnaturalice las proteínas, lo cual dio como resultado la separación de las proteínas estrictamente basada en su peso molecular.

Tabla 10. Composición de tampón circundante

Agente	Cantidad
(Hidroximetil) aminometano (Tris-base)	3,03
[gramos]	
Glicina [gramos]	14,4
Sulfato de dodecilo de sodio [gramos]	1,0
Relleno con agua hasta [mL]	1000

10

Agente	Cantidad
(Hidroximetil) aminometano (Tris-	0,4
base) [g]	
Sulfato de dodecilo de sodio [g]	0,8
Glicerol [mL]	4
Agua destilada [mL]	2,7
Azul de bromofenol [g]	0,008

β -mercaptoetanol [mL]	2,1
------------------------------	-----

Tabla 11. Composición de tampón de colorante (para 10 mL)

Tabla 12. Composición de preparación para muestras de látex de campo (aproximadamente el 35% de contenido de caucho seco)

Agente	Cantidad
Muestra de látex [μL]	15
Agua destilada [μL]	15
Composición de tampón de colorante [μL]	10

5 **Tabla 13. Composición de preparación para muestras de látex centrifugado (aproximadamente el 60% de contenido de caucho seco)**

Agente	Cantidad
Muestra de látex [μL]	15
Agua destilada [μL]	45
Composición de tampón de colorante [μL]	20

10 En el paso siguiente, se colocaron muestras de 5 μL en el interior de los receptáculos, como se ilustra en la Figura 21. Se colocó una muestra estándar, *Escalera de proteínas de bajo rango de espectros multicolores 26628*, provista por Thermo Fisher, dentro del receptáculo izquierdo. El estándar genera una

15 escalera o escala estándar dentro del gel que se usa para la caracterización de bandas que corresponden a proteínas con un

peso molecular de 40 kDa, 25 kDa, 15 kDa, 10 kDa, 4,6 kDa y 1,7 kDa.

Una vez que las muestras de látex líquido se depositaron dentro
5 de los receptáculos, el sistema se colocó en la composición de
tampón circundante. En la Figura 22, se ilustra una
representación esquemática del Sistema que incluye la
composición de tampón. Como se ilustra, la composiciones de
tampón 450 se posicionaron en un área de tampón superior 455 y
10 en un área de tampón inferior 460 del sistema 400. Además, una
fuente de energía (no ilustrada) se puede conectar con el sistema
400 de manera tal que el área de tampón superior 455 pueda
funcionar como un cátodo y que el área de tampón inferior 460
pueda funcionar como un ánodo. Por lo tanto, cuando se aplica
15 una tensión al sistema 400, las proteínas que están en el
estándar 425 y las muestras 430 pueden viajar a través de los
geles 415, 420. El estándar 425 se calibra, de manera tal que
brinde puntos de referencia a las unidades de masa de 1,7 kDa,
4,6 kDa, 10 kDa, 15 kDa, 25 kDa y 40 kDa, que, a su vez, se
20 pueden usar para interpretar los datos producidos por el ensayo
de electroforesis.

Una batería de alimentación *DYY-6CBA Bio-America Equipment*,
ajustada a 80 V se conectó con las áreas de tampones circundantes
25 superior (cátodo) e inferior (ánodo) del sistema Bio-Rad Mini-

PROTEAN Tetra, para empujar las proteínas a viajar hacia el ánodo (polo positivo) hacia el punto donde termina el gel de apilamiento. En ese punto, la batería de alimentación se ajusta a 100 V para empujar a las proteínas a viajar a través del gel de resolución. La carga eléctrica se mantuvo hasta 3,5 horas para garantizar que las proteínas recorrieran la distancia apropiada indicada por la escalera, hasta que las proteínas coloreadas estén cerca de la parte inferior del gel de resolución en el área de tampón inferior.

10

El paso siguiente en la desnaturalización del gel de poliacrilamida gel del procedimiento de electroforesis fue quitar el gel de las placas de vidrio y fijar la escalera de estándar en una solución de 5% de glutaraldehído. Una vez que se fija la escalera, el gel se sumerge en un recipiente que contiene un colorante con la composición observada en la Tabla 14. El recipiente con el sistema de gel sumergido se agita muy lentamente para permitir que el colorante tiña las proteínas, lo cual finalmente revela las proteínas en todos los canales. Para garantizar la resolución correcta, se usó una solución de decoloración para desteñir el exceso de pigmento. La composición de la solución de decoloración se presenta en la siguiente Tabla 15.

20

La Figura 23 presenta el gel con los ensayos realizados en el 35% de muestras con contenido de caucho seco. Son (de izquierda

25

a derecha) látex con amoníaco, látex de campo libre de aditivos, Alfapreno y Betapreno. Algunos de los receptáculos de las muestras se dejaron vacíos, aunque muestran bandas debido a la migración desde columnas cercanas. La intensidad de la escala de grises de las fotografías tomadas de los geles se analizó usando el programa MATLAB (la intensidad de pixeles de 255 refleja un pixel perfectamente blanco y 0, un pixel perfectamente negro). Estas imágenes y gráficos cualitativos muestran claramente las mayores cantidades de proteínas presentes en el látex con amoníaco. El contenido más bajo de proteínas se puede observar en la muestra de Alfapreno. La Figura 24 presenta el gel con los ensayos realizados en muestras con contenido de caucho seco centrifugado del 60%, de izquierda a derecha, Alfapreno, Betapreno y dos muestras de látex con amoníaco. Estas imágenes y gráficos cualitativos también muestran un contenido de proteínas más alto presente en las muestras de Alfapreno y Betapreno.

Ensayo de ELISA

El ensayo de ELISA se hizo de acuerdo con ASTM 7427: *Método de ensayo estándar para la medición inmunológica de cuatro proteínas alergénicas principales (Hes b 1, 3, 5 y 6.02) en el caucho natural Hevea y sus productos derivados del látex*. Los ensayos se realizaron usando un estuche para ensayo de ELISA de

látex 4 en 1 (Hev b1, b3, b5, b6.02), **FITkit® Estuche para ELISA 4 alérgenos de látex**, fabricado por ICOSAGEN AS en Estonia.

La Tabla 14 presenta los resultados del ensayo de ELISA para las siete muestras de látex líquido presentadas en la Tabla 4. Los resultados muestran claramente menores cantidades de proteínas alérgénicas en el látex libre de amoníaco novedoso. El látex líquido Alfapreno tuvo las cantidades más bajas de proteínas alérgénicas, de acuerdo con los resultados del ensayo de electroforesis.

10

Tabla 14. Contenido de proteínas alérgénicas de acuerdo con el ensayo de ELISA

Tipo de látex líquido	Hev B1 (µg/L)	Hev B3 (µg/L)	Hev B5 (µg/L)	Hev B6.02 (µg/L)	Suma (µg/L)
Látex de campo libre de aditivos (aproximadamente 35% de contenido de caucho seco)	>1000*	579	>100	4066	5745
Alfapreno (aproximadamente 35% de contenido de caucho seco)	<10 §	19	1752	3551	5332

Betapreno (aproximadamente 35% de contenido de caucho seco)	559	129	662	3445	4795
Látex con amoníaco (aproximadamente 35% de contenido de caucho seco)	642	501	2925	3076	7144
Alfapreno centrifugado (aproximadamente 60% de contenido de caucho seco)	<10 §	324	14	8271	8619
Betapreno centrifugado (aproximadamente 60% de contenido de caucho seco)	>1000*	943	45	7648	9636
Látex con amoníaco centrifugado (aproximadamente 60% de contenido de caucho seco)	6239	530	5151	7081	19,001

* inconcluso, fuera del rango del ensayo

§ por debajo del límite de detección

Cuando presentan elementos de la presente invención o las realizaciones preferidas de ellos, los artículos "un", "una", "el", "la" y "dicho" significan que hay más de uno o más del elemento. Los términos "que comprende", "que incluye" y "que
5 tiene" han de ser inclusivos y significa que puede haber elementos adicionales diferentes de aquellos enumerados.

En vista de lo antedicho, se observa que se alcanzan varios objetos de la invención y que se obtienen otros resultados
10 ventajosos.

Como se podrían hacer diversos cambios en los productos y métodos precedentes sin apartarse del alcance de la invención, se desea que toda la materia contenida en la descripción precedente se
15 interprete como ilustrativa y no en un sentido taxativo.