

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual  
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional  
**WO 2013/060914 A1**

(43) Fecha de publicación internacional  
2 de mayo de 2013 (02.05.2013)

WIPO | PCT

(51) Clasificación Internacional de Patentes:  
G01N 24/08 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:  
PCT/ES2012/070720

(22) Fecha de presentación internacional:  
17 de octubre de 2012 (17.10.2012)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:  
P201131728  
26 de octubre de 2011 (26.10.2011) ES

(71) Solicitante: **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES]; Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES).

(72) Inventores: **LÓPEZ VALENTÍN, Juan**; Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP), Juan de la Cierva, 3, E-28006 Madrid (ES). **BRASERO ESPADA, Justo**; Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP), Juan de la Cierva, 3, E-28006 Madrid (ES).

(74) Mandatario: **UNGRÍA LÓPEZ, Javier**; Avenida Ramón y Cajal, 78, E-28043 Madrid (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada: — con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

(54) Title: CHARACTERISATION OF ELASTOMERIC LATEX BY MEANS OF LOW-FIELD NMR

(54) Título : CARACTERIZACIÓN DE LÁTEX ELASTOMÉRICOS A TRAVÉS DE RMN DE BAJO CAMPO

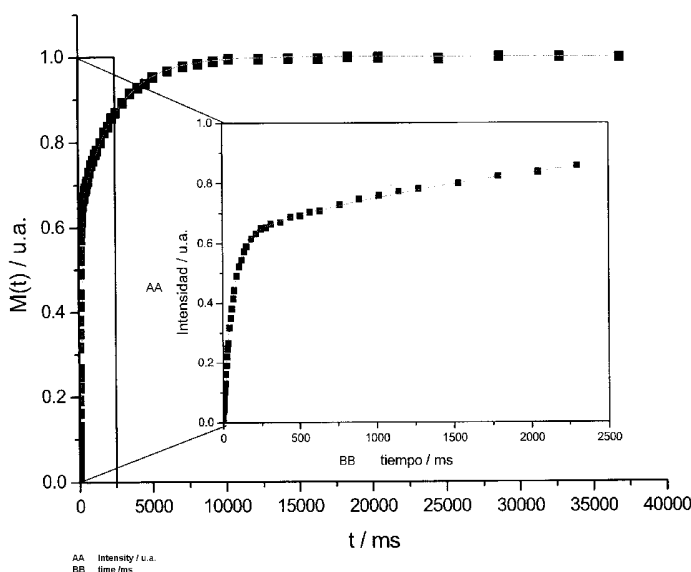


Figura 1

(57) Abstract: The invention relates to a series of experimental methodologies based on the use of nuclear magnetic resonance (NMR), to be used in the characterisation of the most important parameters of polymeric dispersions. The invention relates to a series of experimental methods which for the first time have been applied to elastomeric latex and which can be used to obtain a complete characterisation of the solid content of the latex and the evolution of the material during the pre-vulcanisation (latex state) and post-vulcanisation process, as well as a full description of the structure of the elastomeric networks generated during these transformation processes (i.e. the number of cross-links, the spatial distribution thereof and the content of elastically inactive network defects).

(57) Resumen: En esta invención se presentan una serie de metodologías experimentales basadas en la aplicación de la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) para ser aplicadas en la caracterización de los parámetros más importantes de dispersiones poliméricas. Se presenta una serie de procedimientos

[Continúa en la página siguiente]

WO 2013/060914 A1

---

experimentales que por primera vez han sido aplicados a látex elastoméricos y que permiten la completa caracterización del contenido en sólidos del látex, la evolución del material durante el proceso de pre-vulcanización (en estado látex) y post-vulcanización, así como la completa descripción de la estructura de las redes elastoméricas (número de entrecruzamientos, su distribución espacial así como del contenido de defectos de red elásticamente no activos) generadas durante dichos procesos de transformación.

## CARACTERIZACIÓN DE LÁTEX ELASTOMÉRICOS A TRAVÉS DE RMN DE BAJO CAMPO

5

### SECTOR DE LA TÉCNICA

La presente invención se encuentra relacionada con los elastómeros en estado látex, y más concretamente con la posibilidad de caracterizar los parámetros más importantes de estas dispersiones poliméricas a través de diferentes procedimientos basados en experimentos de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de protón en estado sólido. Se presenta una serie de procedimientos experimentales que por primera vez han sido aplicados en látex elastoméricos para la completa caracterización del contenido en sólidos del látex, la evolución del material durante el proceso de pre-vulcanización (en estado látex) y post-vulcanización, así como la completa descripción de la estructura de las redes elastoméricas generadas durante dichos procesos de transformación. Los procedimientos experimentales descritos en esta patente son susceptibles de ser realizados en espectrómetros de bajo campo con un elevado grado de automatización, lo que supone un control más rápido, sencillo, cuantitativo y exhaustivo tanto de la calidad del producto de partida como de su transformación durante el procesado del mismo en comparación con los procedimientos actualmente en uso.

10

15

20

### ESTADO DE LA TÉCNICA

Los látex elastoméricos son unos materiales de gran interés industrial debido a sus propiedades únicas. Prueba de ello es que más de 40000 artículos son fabricados en base a este material [ D.R. Germolec, M.R. Woolhiser and B. Jean Mecade. *Chemical Health and Safety*. 1999, 6 (4) 44-48].

25

En la ciencia y tecnología de polímeros, la palabra látex es comúnmente usada para denotar una dispersión coloidal estable de una sustancia polimérica en un

30

medio acuoso o no acuoso. A pesar de la existencia de látex de elastómeros sintéticos como el de cloropreno, polibutadieno, caucho de estireno-butadieno, o cauchos nitrílicos, es el látex de caucho natural el más ampliamente utilizado en ciencia y tecnología de elastómeros.

5 El látex de caucho natural, obtenido de los árboles *Hevea Brasiliensis*, es un sistema heterogéneo que comprenden partículas esféricas compuestas de macromoléculas de cis-1,4-poliisopreno con un diámetro medio inferior a una micra que se encuentra dispersa de forma estable en el medio acuoso gracias a diferentes sustancias naturales emulsionantes (proteínas, fosfolípidos, aminoácidos, carbohidratos, etc.) [ D. C. Blackley. 1997, Applications of latices  
10 Polymer Latices, Science and technology. Chapman & Hall, London].

Para obtener este material se realiza una incisión en la corteza de los árboles *Hevea brasiliensis*, de la cual fluye el látex de caucho natural. El látex recogido de estas incisiones contiene aproximadamente entre un 30-40% de caucho. Esta  
15 concentración es inadecuada para los procesos de transformación y, por otro lado, es totalmente anti-económico transportar hasta los puntos de consumo alrededor de un 70% de agua. Debido a esto, el látex se concentra, ya que el látex concentrado tiende a ser más uniforme con respecto a la calidad que los látex frescos de los que se parte, mitigando las diferencias entre las distintas partidas de  
20 látex. Por ello, la primera operación consiste en concentrar el látex hasta una concentración mínima de 60% de caucho. Los procedimientos de concentración a escala industrial son: centrifugación, flotación o cremado, evaporación y electrodecantación[ D.C. Blackley. 1997, 2, Types of latices Polymer Latices, Science and technology. Applications of latices. Chapman & Hall, London].

25 Los látex concentrados de caucho natural son unos materiales altamente especificados de acuerdo con diferentes normas internacionales. Las principales propiedades fisico-químicas para un perfecto control de calidad del látex como materia prima son: i) contenido en caucho seco (DRC de acuerdo con la norma UNE 53532 o ISO 126), que se define como el porcentaje de masa de látex  
30 coagulada bajo condiciones específicas de desestabilización coloidal, esto es, el

contenido fraccional de caucho seco; ii) Contenido en sólidos totales (TSC según la norma UNE 53531 o ISO 124) es el residuo que queda después de evaporar el agua. Otros parámetros importantes para el control de calidad del látex son: alcalinidad, estabilidad mecánica, contenido en coágulos, contenido en cobre y manganeso, contenido en sedimentos, número de hidróxido potásico, número de ácidos grasos volátiles, viscosidad, tamaño de partícula y conductividad.

#### **Procesado del látex elastomérico: Pre-vulcanización y post-vulcanización**

La característica principal de los elastómeros y por ende de los látex elastoméricos son sus propiedades elásticas. Estas propiedades elásticas son obtenidas durante el proceso de vulcanización, donde un material relativamente plástico como es el caucho sin vulcanizar, se transforma en un material altamente elástico debido a la creación de uniones entre los átomos de carbono de distintas macromoléculas polimérica [ J. Royo. Manual de Tecnología del Caucho. Barcelona]. El agente vulcanizante por excelencia es el azufre en combinación con otras sustancias como activadores y acelerantes. También es posible vulcanizar cauchos diénicos en ausencia de azufre, es decir a través de sustancias donadoras de azufre como por ejemplo los disulfuros y tetrasulfuros de tiuram. Otros sistemas de vulcanización alternativos se basan en la utilización de peróxidos orgánicos [ P. Tangboriboonrat and C. Lerthittrakul. *Colloid & Polymer Science*. 2002, 280 (12) 1097-1103 ] o radiación ionizante [ M.E. Haque, N.C. Dafader, F. Akhtar and M.U. Ahmad. *Radiation Physics and Chemistry*. 1996, 48 (4) 505-510 ] entre otros. El proceso de vulcanización de cualquier elastómero tanto en el ámbito industrial como en el científico se desarrolla gracias a la dispersión del sistema de vulcanización en la matriz polimérica (en estado sólido) y la posterior acción del calor. Sin embargo, en el caso de los látex elastomérico este proceso se desarrolla en dos etapas debido a la presencia del medio dispersante. En una primera etapa, la llamada pre-vulcanización, las macromoléculas que forman parte de partículas elastoméricas dispersas en el medio acuoso, son entrecruzadas (en estado de látex). Posteriormente existe una etapa de secado y post-vulcanización

en la que se elimina el medio dispersante generando el material final, que es sólido, entrecruzado, elástico y coherente.

La pre-vulcanización es, en esencia, un proceso de vulcanización del látex en estado líquido (dispersión polimérica acuosa), en el cual, se entrecruzan las macromoléculas que forman las partículas de caucho. La extensión o alcance del entrecruzamiento, así como su distribución desde la superficie de la partícula hacia su interior, depende del sistema de vulcanización utilizado y las condiciones del proceso.

Para realizar una pre-vulcanización hay que añadir al látex, un correcto sistema de vulcanización, más todos los demás ingredientes (antioxidantes, surfactantes, estabilizantes, etc.) que la formulación elegida exija [ D.C. Blackley. 1997, Applications of latices Polymer Latices, Science and technology. 2. Chapman & Hall, London ]. Durante la etapa de pre-vulcanización del látex, todos los ingredientes que conforman el sistema de vulcanización y las macromoléculas, reaccionan entre sí dando lugar a la formación de redes poliméricas. Durante este proceso, los ingredientes que han sido debidamente añadidos al látex, deben migran desde la fase acuosa hasta las partículas de caucho, atravesando la membrana de fosfolípidos y proteínas que rodea a cada partícula, para finalmente reaccionar con las macromoléculas de caucho, y dar lugar a los entrecruzamientos.

En apariencia, los látex de caucho natural pre-vulcanizados son muy similares a los que no han sufrido vulcanización (prácticamente la misma densidad y viscosidad). El entrecruzamiento de las macromoléculas que conforman las partículas de caucho ocurre en cada partícula individual e independientemente, sin interacción con otras partículas, y sin alterar de forma significativa el estado de la dispersión.

La formulación de las mezclas de látex depende del uso que se vaya a hacer con el látex pre-vulcanizado, es decir, al artículo o producto que se vaya a fabricar con él. El empleo de látex pre-vulcanizado como materia prima para la fabricación de artículos de caucho ofrece ventajas como trabajar con una fase acuosa, que tiene una viscosidad muy inferior a la de una mezcla de caucho sólido. Por lo

tanto la maquinaria utilizada es mucho más ligera, de menor coste y menor consumo de energía. Además al no ser necesaria la masticación inicial del caucho, las cadenas macromoleculares de éste conservan inalterado su tamaño original, lo que se traduce en mejores propiedades mecánicas de los vulcanizados.

5       Numerosos artículos moldeados por inmersión se fabrican a partir de látex de caucho natural pre-vulcanizado (guantes, globos, condones, etc.). Este proceso consiste en la inmersión de un molde de la forma adecuada en una mezcla de látex pre-vulcanizado. Al sacar el molde, el látex pre-vulcanizado queda depositado en éste, formando una película muy delgada. A continuación, la película se seca,  
10 normalmente con aire caliente, y finalmente se desmoldea el artículo correspondiente. Este método, permite la fabricación de artículos que serían muy difíciles de moldear a partir de caucho seco.

Al tratamiento térmico que no solo elimina el agente dispersante (secado), sino que favorece la unión de las partículas individuales de caucho que previamente  
15 han sido vulcanizadas durante el proceso de pre-vulcanización, se le conoce como post-vulcanización. Al producirse esta unión entre las distintas partículas se forma un film coherente con elevada elasticidad y excelentes propiedades mecánicas.

### 20       *Métodos de caracterización (actuales) para el control de calidad del látex de partida*

La primera etapa dentro del uso industrial de los látex elastoméricos es el control de calidad de la materia prima de partida. Uno de los aspectos más importantes a nivel industrial para el control de calidad y para poder formular  
25 correctamente el sistema de vulcanización, es la determinación del contenido de polímero.

Como se ha comentado anteriormente, este control suele realizarse a través de la medida del contenido en caucho seco (DRC). En este proceso, de acuerdo con la norma ISO 126, es totalmente manual, largo y tedioso (lo que hace que sea  
30 poco atractivo para su uso como control de calidad). Consta de una primera etapa

de dilución y posterior desestabilización coloidal basada en la adición (a lo largo de 5 minutos) de una disolución de ácido acético. Posteriormente se calienta en un baño de vapor durante 15-30 minutos. El caucho coagulado es lavado con agua hasta que desaparece cualquier resto de ácido. La lámina de caucho coagulado es entonces prensada para que toda el agua que contiene sea eliminada. Posteriormente se enjuaga con agua durante un intervalo de tiempo que varía entre 5 minutos y 2 horas dependiendo si el látex estaba preservado con amoníaco o hidróxido potásico. Tras esta operación el sólido es secado a 70°C. Finalmente se enfría y se pesa. Esta operación de secado-enfriado-pesado se repite hasta que la masa perdida tras 30 minutos de secado es menor que 5 mg. Este procedimiento deber realizarse por triplicado. Es importante tener en cuenta que este método, a pesar de los múltiples pasos a seguir, proporciona un valor ligeramente superior al contenido real de caucho, porque una porción de sustancias no caucho coprecipita con el polímero durante la desestabilización coloidal.

La determinación del contenido en sólidos totales (TSC) es un proceso más rápido y sencillo como control de calidad y caracterización del látex de partida. Sin embargo, es poco sensible a posibles alteraciones fraudulentas del látex por adición de otros compuestos para aumentar el contenido en sólidos totales, siendo éste uno de los objetivos del control de calidad inicial.

20

### **Métodos de caracterización estructural (actuales) del látex entrecruzado**

La siguiente etapa, tras el control de calidad, dentro del proceso industrial de fabricación de productos basados en látex elastoméricos es la pre-vulcanización del mismo. El primer paso de este proceso es la correcta adición y dispersión de los diferentes ingredientes necesarios para alcanzar las propiedades requeridas. Posteriormente se somete a un tratamiento térmico logrando de esta manera el entrecruzamiento de las macromoléculas que forman las diferentes partículas que se encuentran dispersas. En este punto es esencial conocer tanto la cinética del proceso de vulcanización, así como la estructura de la red formada en cada una de

30



las partículas individuales. El único método de análisis capaz de proporcionar una caracterización parcial de la estructura de red del látex pre-vulcanizado de una forma totalmente cualitativa es el denominado número de cloroformo. Este ensayo consiste en mezclar un pequeño volumen (usualmente  $10 \text{ cm}^3$ ) de cloroformo con una cantidad igual de látex. A continuación, la mezcla es agitada hasta que se produce la coagulación como consecuencia de que las partículas de caucho presente en el látex, han absorbido una gran cantidad de cloroformo. Posteriormente el coagulo formado se examina, ya que el aspecto físico que presente dependerá del grado de vulcanización de las partículas de caucho. Si las partículas de caucho están formadas por macromoléculas que están altamente entrecruzadas, tendrán menos facilidad para coalescer y poder formar un coagulo coherente, y viceversa. El grado de vulcanización se puede entonces juzgar a partir de la apariencia del coagulo, esto es, se le asigna un número arbitrario, conocido como número de cloroformo. El número de cloroformo que se asigna al látex pre-vulcanizado, varía entre 4 y 1, según tenga mayor o menor grado de vulcanización.

Por tanto el principal problema existente en la actualidad es la falta de técnicas experimentales capaces de caracterizar de forma completa y cuantitativa las redes formadas en cada una de las partículas de caucho que conforman el látex, esto es, el número de entrecruzamientos y su distribución espacial, así como la fracción de defectos de red. Esto provoca la imposibilidad de seguir la reacción de pre-vulcanización en tiempo real. Este proceso suele realizarse, tanto a nivel industrial como académico, a través del secado y formación de filmes sólidos a diferentes tiempos de reacción. Esto supone una importante cantidad de horas de trabajo. Posteriormente, los filmes secos suelen analizarse a través de medidas de hinchamiento en el equilibrio y/o a través del análisis del módulo de relajación para la determinación del grado de entrecruzamiento de estos filmes. Sin embargo, tal y como se expondrá a continuación esta metodología solamente aporta una información parcial de la estructura de la red (únicamente la densidad de entrecruzamiento), de una forma cualitativa (debido a la gran incertidumbre

asociada a los resultados obtenidos por estos métodos) de los filmes secos formados a partir del látex pre-vulcanizado (factor esencial, ya que como se demostrará posteriormente, la estructura de red varía considerablemente durante el secado).

- 5        Para realizar las medidas de hinchamiento en el equilibrio [ D.C. Blackley. 1997, 2, Types of latices Polymer Latices, Science and technology. 2. Chapman & Hall, London] es necesario preparar un film a partir del látex pre-vulcanizado, por “casting” o “dipping”, del cual se cortará una probeta circular que se dejará sumergida en un disolvente apropiado, hasta que se alcance el equilibrio de
- 10 hinchamiento. Lógicamente la extensión de hinchamiento de la probeta, es una medida inversa de la densidad de entrecruzamiento. Para el hinchamiento de los filmes de látex se pueden utilizar distintos disolventes, como por ejemplo: tricloroetileno, cloroformo o tolueno. Se suele utilizar este último porque es el más usado en la bibliografía, y por ser el disolvente que produce unos resultados
- 15 más reproducibles. El tiempo en el cual se alcanza el equilibrio de hinchamiento, depende enormemente del espesor del film, por lo tanto, para fines industriales se debe intentar conseguir realizar el film con el mínimo espesor posible, aunque alcanzar espesores menores de 0.1 mm es difícil. Para la determinación de la
- 20 densidad de entrecruzamiento a través de este método se aplica la ecuación de Flory-Rehner, donde la componente elástica de las redes hinchadas se encuentra definida por un modelo afín y la compleja termodinámica del proceso de hinchamiento se caracteriza por el parámetro de interacción polímero-disolvente. La falta de datos experimentales que identifiquen este parámetro de interacción en
- 25 elastómeros entrecruzados, así como el desconocimiento del mejor modelo elástico que defina el comportamiento de estos materiales en estado hinchado hace que los datos obtenidos a través de esta metodología posean elevado grado de incertidumbre (más del 50%), por lo que son datos cualitativos [ J.L. Valentín, J. Carretero-González, I. Mora-Barrantes, W. Chassé and K. Saalwächter. *Macromolecules*. 2008, 41 (13) 4717-4729].

Para analizar los módulos relajados también es necesario fabricar un film a partir del látex. La densidad de entrecruzamiento se mide por la relajación del módulo al 100% de elongación[ D.C. Blackley. 1997, 2, Types of latices Polymer Latices, Science and technology. 2. Chapman & Hall, London], esto es, se corta una probeta y se estira hasta un 100% de elongación, después se deja suficiente tiempo para permitir a la probeta relajarse. De este modo, el módulo de elasticidad que se está determinando se aproxima estrechamente al módulo de equilibrio del material. Otra variación es medir el grado de vulcanización en función del módulo al 100% después de un minuto de relajación. Este método es más rápido que el anterior, pudiéndose completar todo el proceso en menos de 10 minutos. Sin embargo, en ambos casos, el valor de la densidad de entrecruzamientos obtenido es dependiente del modelo de elasticidad asumido.

A través de la metodología utilizada actualmente es posible una caracterización parcial y cualitativa de la estructura de red de los filmes secos, pero no es posible la caracterización de la estructura de red de las partículas dispersas en el látex pre-vulcanizado.

En algunos casos, el procesado industrial de los productos fabricados con látex finaliza con un tratamiento térmico de los filmes denominado post-vulcanización. En muchos casos esta etapa se combina con el secado y formación de films a partir de caucho pre-vulcanizado, lo que facilita la formación del film y la formación de nuevas interacciones entre las cadenas elastoméricas. Los métodos de análisis de la densidad de entrecruzamiento (que no de la estructura de red) de los productos finales suele realizarse a partir de medidas de hinchamiento en el equilibrio y/o módulos de relajación explicados anteriormente, así como ensayos de presión y volumen de explosión en artículos susceptibles de hinchado con aire. Esta caracterización parcial y cualitativa es la herramienta utilizada tradicionalmente para relacionar la estructura del material con sus propiedades finales tanto a nivel académico como a nivel industrial.

## DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Los látex elastoméricos son materiales poliméricos de gran interés industrial. Para alcanzar las propiedades requeridas para cada una de las aplicaciones deseadas es necesario controlar perfectamente la relación existente entre la estructura de la red de entrecruzamiento y las propiedades elásticas del material. Esta estructura se encuentra íntimamente relacionada con las propiedades del material de partida y las transformaciones físico-químicas que se producen durante el proceso de transformación industrial. Por todo ello es esencial un exhaustivo control de calidad del material de partida, así como una completa y cuantitativa caracterización de la red elastomérica a lo largo de todo el proceso de transformación industrial: pre-vulcanización, secado y formación de películas delgadas, así como el proceso de post-vulcanización.

El principal problema existente en la actualidad es la falta de técnicas de caracterización capaces de analizar cuantitativamente la estructura de red de entrecruzamientos del material. Las técnicas más utilizadas tanto a nivel académico como industrial para la determinación del grado de entrecruzamiento de este material son: determinación del número de cloroformo, análisis del hinchamiento en el equilibrio y determinación del módulo de relajación, tal como se ha explicado en la sección anterior.

Todos estos métodos son parciales, indirectos y discontinuos. Son métodos parciales en la caracterización de la estructura de red, ya que únicamente analizan el grado de reticulación. Para ello se basan en propiedades relacionadas en mayor o menor grado con la densidad de entrecruzamiento, pero dependientes de importantes asunciones y simplificaciones tanto teóricas como experimentales que provocan la asociación de importantes incertidumbres a los resultados obtenidos. Por otro lado son métodos indirectos ya que en todos los casos es necesario romper el sistema coloidal que forma el látex para poder generar coágulos y/o películas delgadas para poder analizar el grado de entrecruzamiento. Esto provoca una sucesión de errores debido a los cambios estructurales (que se obvian en estas aproximaciones experimentales) provocados en el sistema debido a la

manipulación de las muestras. Todos estos factores ponen en duda la exactitud y precisión de los métodos empleados.

Debido a la necesidad de manipulación de las muestras es necesario contar con personal cualificado que lleve a cabo estos tediosos experimentos. Son métodos muy lentos, a lo que hay que unir en algunos casos, la necesidad de utilizar disolventes orgánicos peligrosos para su manipulación a escala industrial y complejos de gestionar como residuos (lo que suma un problema medioambiental, económico y de salud ocupacional), como son el tolueno, tricloroetileno y cloroformo.

10 Por todo lo expuesto anteriormente parece razonable la necesidad de encontrar un método de caracterización sencillo y económico para la caracterización cuantitativa y completa de la red de entrecruzamiento de una manera continua, directa y con posibilidad de automatización a lo largo de todo el proceso de transformación del látex, desde el material de partida hasta el producto acabado.

15 Para ello sería fundamental un sistema de caracterización capaz de analizar las redes poliméricas tanto en dispersión acuosa (estado de látex) como en estado seco (artículo final) sin necesidad de manipular la muestra.

### **Breve descripción de la invención**

20 En esta invención se presentan una serie de metodologías experimentales basadas en la aplicación de la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) para ser aplicadas en la caracterización de los parámetros más importantes de estas dispersiones poliméricas y que cumplen con las necesidades expuestas anteriormente.

25 Se presenta una serie de procedimientos experimentales que por primera vez han sido aplicados a latex elastoméricos y que permiten la completa caracterización del contenido en sólidos del latex, la evolución del material durante el proceso de pre-vulcanización (en estado látex) y post-vulcanización, así como la completa descripción de la estructura de las redes elastoméricas (número

30 de entrecruzamientos, su distribución espacial así como del contenido de defectos

de red elásticamente no activos) generadas durante dichos procesos de transformación. Los procedimientos experimentales descritos en esta patente son susceptibles de ser realizados en económicos espectrómetros de RMN de bajo campo con un elevado grado de automatización, lo que supone un control más rápido, sencillo, cuantitativo y exhaustivo tanto de la calidad del producto de partida como de su transformación durante el procesado del mismo en comparación con los procedimientos actualmente en uso.

Los métodos sobre los que se basa esta patente, han sido ampliamente utilizados en ciencia y tecnología de polímeros, así como en el campo de los elastómeros, sin embargo, y a pesar de su potencial no han sido utilizados para la caracterización de látex. La principal ventaja de esta metodología sobre las existentes es la nula manipulación de las muestras, ya que pueden analizarse tanto en estado látex como en películas secas, por lo que es posible medir de forma directa y cuantitativa las diferentes transformaciones generadas en el material a lo largo del proceso de transformación. Todo ello sin el uso de disolventes y sin la necesidad de asumir simplificaciones tanto teóricas como experimentales para caracterizar la estructura de red. Además este método cuenta con la posibilidad de automatización, lo que supone una ventaja adicional que permitiría reducir no solo el tiempo de análisis, sino atención y especialización de los técnicos responsables del análisis.

La primera etapa dentro del uso industrial de los látex elastoméricos es el control de calidad de la materia prima de partida. En esta invención se describe el análisis del tiempo de relajación longitudinal (también llamado tiempo de relajación spin-red,  $T_1$ ) con el fin de cuantificar las diferentes fracciones que componen el material. En este tipo de experimentos se detecta la relajación de los diferentes spines que conforman la muestra en función del medio que los rodea [M. H. Levitt. 2001. *Spin Dynamics*. West Sussex, England (2001); V. M. Litvinov, P. De. 2002. *Spectroscopy of Rubber and Rubbery Materials*. Smithers Rapra Technology]. Es por ello que los materiales sólidos presenten tiempos de relajación longitudinal mucho más cortos que los líquidos. Este fenómeno permite

a la espectroscopia de RMN ser una herramienta sencilla, rápida y eficaz para detectar y cuantificar el contenido de sustancias sólidas (por ejemplo las partículas poliméricas entre otras) dispersas en un medio líquido (agua en el caso del caucho natural). En este sentido, un análisis completo de la fracción de sólidos en una muestra de látex supondría aproximadamente 15 minutos de trabajo en el espectrómetro, sin necesidad de ningún tipo de manipulación de la muestra (únicamente introducir una alícuota de látex en el tubo de medición de RMN).

El siguiente reto es la caracterización completa de la estructura de red de entrecruzamiento tanto en muestras secas como en muestras en estado látex. En este sentido se ha demostrado que los experimentos de RMN de doble coherencia cuántica de protón ( $^1\text{H}$  DQ-NMR) es una poderosa herramienta para obtener información cuantitativa y directa del número de entrecruzamientos, su distribución espacial y la fracción de defectos en redes elastoméricas [ K. Saalwächter. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. 2007, 51 (1) 1-35; K. Saalwächter, B. Herrero and M.A. López-Manchado. *Macromolecules*. 2005, 38 (23) 9650-9660; J.L. Valentín, P. Posadas, A. Fernández-Torres, M.A. Malmierca, L. González, W. Chassé and K. Saalwächter. *Macromolecules*. 2010, 43 (9) 4210-4222 ]. La principal innovación de esta invención es el uso de experimentos de DQ-RMN para la caracterización los cambios estructurales sufridos por el látex en todo el proceso de transformación: pre-vulcanización, secado y formación de películas, post-vulcanización. La principal ventaja del uso de esta aproximación experimental respecto de las ya existentes en ciencia y tecnología del látex es, por un lado, el completo análisis de la estructura de red (algo que no puede realizarse en estos momentos) y por otro, la capacidad de realizar esta caracterización en estado látex sin necesidad de manipular la muestra.

Los experimentos de DQ-RMN, tal y como son aplicados en la actualidad, nos permiten caracterizar redes elastoméricas, tanto en estado látex como secas, cuya estructura permanezca invariante durante el espacio de tiempo del experimento: aproximadamente 1 hora dependiendo de las condiciones experimentales. Esto

impide estudiar la evolución de la estructura de red de los látex durante el proceso de formación de nuevos entrecruzamientos (pre-vulcanización). Para superar este problema, en esta invención se utiliza una variación del experimento de DQ-RMN que nos permite caracterizar en continuo la densidad de entrecruzamiento de las 5 redes durante la pre-vulcanización de las mismas en estado látex. La solución experimental, ya probada en otros materiales [ K. Saalwächter, M. Gottlieb, R. Liu and W. Oppermann. *Macromolecules*. 2007, 40 (5) 1555-1561] pero no en látex elastoméricos, consiste en la medición de las intensidades características de los experimentos de DQ-RMN a un único tiempo de evolución de la doble coherencia 10 cuántica en lugar de medir en un rango de tiempo tal y como se realiza el experimento en condiciones convencionales. De esta forma, cada medida transcurre en tan solo unos pocos minutos (1-2 minutos de acuerdo con las condiciones del experimento), por lo que es posible obtener, por primera vez, información en tiempo real sobre la evolución de la densidad de entrecruzamiento 15 durante el proceso de pre-vulcanización

Todos estos experimentos de RMN es posible desarrollarlos en espectrómetros de RMN de bajo campo. Estos instrumentos han sido desarrollados para su uso como control de calidad en la industria, por lo que son robustos, compactos, económicos y fáciles de utilizar incluso por personal no especializado. A todo ello 20 hay que sumar la posibilidad de automatizar el análisis lo que incrementaría las posibilidades de uso de esta invención en la industria del látex.

#### **Breve descripción del contenido de las figuras**

**Figura 1.** Evolución de la magnetización longitudinal de la muestra de caucho 25 natural con el tiempo medido a través de un espectrómetro de RMN de bajo campo. La figura insertada representa una ampliación de la región a tiempos de magnetización más cortos donde se observa con mayor claridad los dos comportamientos característicos de las muestras de látex: fase caucho y fase acuosa. La línea representa el mejor de los ajustes a un comportamiento 30 exponencial doble.



**Figura 2.** Representación de la evolución de la intensidad de referencia (■  $I_{ref}$ ) y de doble coherencia cuántica (⊗  $I_{DQ}$ ) en función del tiempo de evolución de la doble coherencia cuántica ( $\tau_{DQ}$ ) en una muestra de látex de caucho natural en dispersión acuosa (A) y tras su secado y formación de una película delgada (B).  
5 Las medidas fueron realizadas a través de un espectrómetro de RMN de bajo campo.

**Figura 3.** Identificación de la fracción de espines no acoplados dipolarmente de una muestra de látex de caucho natural en dispersión acuosa (A) y tras su secado y formación de una película delgada (B).

10 **Figura 4.** Evolución de la intensidad de doble coherencia normalizada ( $I_{nDQ}$ ) en función del tiempo de evolución  $\tau_{DQ}$  de una muestra de látex de caucho natural en dispersión acuosa (A) y tras su secado y formación de una película delgada (B). Esta intensidad únicamente depende de la estructura de red de entrecruzamiento (es totalmente independiente de la dinámica molecular) y por tanto es posible  
15 obtener una caracterización cuantitativa de la densidad de entrecruzamientos suponiendo una distribución espacial Gaussiana de los mismos (línea sólida) o bien ajustando a su distribución real obtenida a través del proceso de regularización (línea punteada). Insertado en la figura únicamente se indican los parámetros estructurales obtenidos asumiendo una distribución Gaussiana.

20 **Figura 5.** Distribución espacial del acoplamiento dipolar en la muestra de látex de caucho natural látex pre-vulcanizada en dispersión acuosa (línea sólida) y tras su secado y formación de una película delgada (línea punteada), (A), la cual se encuentra directamente relacionada con la distribución espacial de la densidad de entrecruzamiento (B).

25 **Figura 6.** Relación existente entre la densidad de entrecruzamiento medido por RMN de acuerdo con los experimentos de DQ definidos en la presente invención y la cantidad de agente de vulcanización (DPTT) añadido en cada una de las formulaciones estudiadas. Estos datos fueron obtenidos en muestras en dispersión acuosa (estado látex) tras el proceso de prevulcanización.

**Figura 7.** Evolución de la densidad de entrecruzamiento medida por RMN de bajo campo a través de los experimentos de DQ definidos en la presente invención durante las diferentes etapas de la que consta la transformación industrial del látex para la muestra 1 (■), muestra 2 (⊗) y muestra 3 (▼).

5 **Figura 8.** Evolución de la densidad de entrecruzamiento medida por RMN de bajo campo a través de los experimentos de DQ definidos en la presente invención durante las diferentes etapas de la que consta la transformación industrial del látex para dos muestras en las que se han utilizado dos agentes de vulcanización diferentes (DPTT, ⊗, e hidroperóxido de ter-butilo, ⊕).

10 **Figura 9.** Evolución de la cantidad de defectos de red medida por RMN de bajo campo a través de los experimentos de DQ definidos en la presente invención durante las diferentes etapas de la que consta la transformación industrial del látex para dos muestras en las que se han utilizado dos agentes de vulcanización diferentes (DPTT, ⊗, e hidroperóxido de ter-butilo, ⊕).

15 **Figura 10.** Evolución de la intensidad de DQ con el tiempo  $\tau_{DQ}$  para tres muestras de látex vulcanizadas con diferentes cantidades de DPTT (e.g. muestra 1 (■), muestra 2 (⊗) y muestra 3 (▼)). La muestra con mayor densidad de entrecruzamiento siempre muestra una intensidad mayor a cualquier tiempo de excitación, siempre que este se encuentre por debajo del máximo que definen cada una de las curvas medidas experimentalmente. La línea vertical continua define el tiempo de excitación seleccionado en este ejemplo para analizar la cinética de pre-vulcanización del látex elastomérico.

25 **Figura 11.** Cinética de vulcanización de tres muestras entrecruzadas con diferente proporción de DPTT y una muestra vulcanizada con hidroperóxido de ter-butilo a través de medidas del RMN de bajo campo.

### **Descripción detallada y ejemplo de realización de la invención**

#### *1.- Introducción.*

La resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$ -RMN) en estado sólido es una de las herramientas más potentes para el estudio y la caracterización de polímeros y materiales poliméricos. Sin embargo, el elevado precio de la técnica y su mantenimiento, unido a la complejidad en la preparación de la muestra y posterior análisis, hace que su uso a nivel industrial se encuentre restringido, siendo su uso más común en el ámbito académico. Sin embargo, en los últimos años se ha demostrado que los espectrómetros de RMN de bajo campo, inicialmente diseñados para su uso como control de calidad en la industria (mucho más baratos, robustos y sencillos de utilizar), pueden aportar información idéntica sobre la estructura física de los polímeros respecto de los espectrómetros de alto campo [K. Saalwächter. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. 2007, 51 (1) 1-35], pero de una forma mucho más atractiva para la industria. Esta técnica aporta información local y cuantitativa sobre aspectos fundamentales de los materiales poliméricos, aportando importantes ventajas sobre otras metodologías tradicionales. Este hecho se ve magnificado en el caso de la industria del látex, debido fundamentalmente a la complejidad de la estructura del material, lo que provoca la escasez de aproximaciones experimentales capaces de aportar información completa y cuantitativa sobre la estructura del material durante las diferentes fases de la transformación industrial del mismo.

En esta invención se pretende mostrar que la resonancia magnética nuclear de bajo campo es una herramienta económica, robusta y sencilla, a la vez que versátil y potente para la caracterización de látex elastoméricos sin necesidad de manipulación de la muestra. En el ejemplo de realización de la presente invención se utilizó un espectrómetro Bruker minispec mq-20 con controlador de temperatura.

#### *2.- Preparación de la muestra*

En cualquiera de las diferentes etapas del proceso de transformación industrial del látex elastomérico, e independientemente de la aproximación experimental

elegida, el primer paso para realizar el análisis por medio del  $^1\text{H-RMN}$  es la preparación de la muestra. Para ello es necesario introducir una cantidad dada de muestra en un tubo de ensayo adecuado de acuerdo con la sonda utilizada en el espectrómetro. En el ejemplo de realización de la presente invención se utilizaron 5 tubos de vidrio de 10 mm de diámetro y 17 cm de longitud. Independientemente si la muestra se encuentra en estado látex (dispersión acuosa) o en estado seco (material sólido) es necesario utilizar una cantidad de muestra capaz de maximizar la señal de la misma, pero manteniéndose dentro del espacio donde el campo magnético del espectrómetro sea máximo y homogéneo. En el caso del 10 espectrómetro utilizado en el ejemplo objeto de esta invención la muestra introducida en el tubo de ensayo debe tener una altura aproximada de 5 mm (aproximadamente  $0.25 \text{ cm}^3$ ). El látex de caucho natural es una dispersión polimérica acuosa en la que el sistema coloidal se encuentra estabilizado debido, entre otros factores, a la presencia de amoníaco. Si este amoníaco se evapora 15 debido al aumento de temperatura, la estabilidad del sistema se ve afectada, por lo que es recomendable cerrar el tubo de ensayo. En el caso de muestras de caucho secas, esta recomendación puede seguir aplicándose aunque no es esencial como en el caso de las muestras en estado látex. Finalmente es necesario introducir el tubo que contiene la muestra en el interior de la sonda a la temperatura de ensayo 20 deseada. En el caso de la presente invención se han analizado las diferentes muestras a una temperatura de  $60^\circ\text{C}$ .

### *3.- Contenido en sólidos.*

El primer paso para la completa caracterización del proceso de transformación 25 del látex hasta el producto final es sin duda el control de calidad del producto de partida. En este sentido, la característica principal es el contenido en sólidos totales (TSC en inglés) y el contenido en caucho seco (DRC en inglés). El látex de caucho natural utilizado como ejemplo en esta invención es un látex doble centrifugado por lo que no existe una gran diferencia entre ambos factores: TSC = 30 62.6 % ; DRC = 62.2 % medidos de acuerdo con las normas establecidas. En

ambos casos su determinación es laboriosa, siendo necesario varias horas para su determinación.

Un objeto de esta invención es probar que el análisis del tiempo de relajación longitudinal (también llamado tiempo de relajación spin-red,  $T_1$ ) a través de medidas por RMN de bajo campo permiten cuantificar las diferentes fracciones que componen el material. Para ello se estudia el tiempo que necesitan los diferentes espines de los protones que componen las muestras para lograr la saturación en la magnetización nuclear de los espines. Existen varios procedimientos experimentales para medir el tiempo de relajación spin-red,  $T_1$ , pero en el caso de la presente invención se utilizó la secuencia clásica de “*Saturation Recovery*”. En esta secuencia de pulsos ampliamente utilizada y descrita en la literatura [ M.H. Levitt. 2001;P.D. V M Litvinov. 2002, M. H. Levitt. 2001. *Spin Dynamics*. West Sussex, England (2001); V. M. Litvinov, P. De. 2002. *Spectroscopy of Rubber and Rubbery Materials*. Smithers Rapra Technology] (y por lo tanto no va a ser expuesta en esta invención) se aplican una serie de pulsos de radiofrecuencias de forma aleatoria, durante un período de tiempo determinado, para eliminar cualquier tipo de magnetización residual; para posteriormente adquirir los espectros tras un tiempo de magnetización determinado.

En presencia de un campo magnético los espines que componen una muestra (en el caso de la presente invención nos centraremos en el estudio de protones) comienzan a realizar un movimiento de precesión alrededor del campo magnético con una frecuencia determinada (frecuencia de Larmor), sin embargo, se tiene una distribución isotrópica de polarización de espín que no aporta al momento magnético total de la muestra. Cada una de las moléculas conforman pequeños campos magnéticos que cambian constantemente con la orientación de la molécula en el espacio. Por tanto, los espines precesan alrededor de un campo magnético generado a partir de un campo estático (externo a la muestra) y pequeños campos microscópicos (debido a las moléculas que conforman la muestra) que varían con el tiempo y que adquieren cualquier dirección en el

espacio. Estas fluctuaciones (en presencia de un campo magnético externo) son el origen de la eliminación de la isotropía de distribuciones de polarización de espín y por tanto de la aparición de un momento magnético macroscópico y observable a lo largo del tiempo. Este proceso, que se conoce como relajación de espín-red o  
5 relajación longitudinal suele presentar un comportamiento exponencial caracterizado por un tiempo de relajación,  $T_1$  de acuerdo con la expresión:  $M(t) = M_0 (1 - \exp(-t/T_1))$ , donde  $M(t)$  y  $M_0$  corresponden a la magnetización nuclear de espines a un tiempo dado ( $t$ ) y en el equilibrio térmico, respectivamente. Estos tiempos característicos espín-red dependen en gran medida (aparte del campo  
10 magnético externo y la temperatura) de las fluctuaciones del ambiente. Por esa razón, diferentes ambientes de un mismo espín provocan relajaciones longitudinales diferentes, pudiendo cuantificar el número de espines (protones en la presente invención) dentro de los diferentes entornos.

En el látex de caucho natural existen dos grandes fracciones (entornos)  
15 constituidas por una fase polimérica, que es sólida y por tanto con movilidad mucho más restringida (fase dispersa) y una fase continua acuosa (líquida con un movimiento isotrópico). Dentro de la fase continua, existen otros componentes como pequeñas moléculas, proteínas y fosfolípidos formando parte de la membrana de las partículas y otras, que dependiendo de su naturaleza podrán estar  
20 dispersas o disueltas en la fase acuosa o bien unidas a la superficie que conforman las partículas de polimérica. En cualquier caso, a través de este tipo de experimentos (medidas de  $T_1$ ) de RMN es posible identificar dos diferentes comportamientos: una fase con tiempos de magnetización cortos (fase sólida) y otra fase donde la magnetización nuclear de espines necesita mucho más tiempo  
25 para producirse (debido a la naturaleza líquida de la misma), tal y como puede observarse en la Figura 1. El comportamiento de ambas fracciones es aditivo, por lo que, tras la normalización respecto de la magnetización máxima ( $M_0$ ), es posible el análisis cuantitativo de la misma a través de un ajuste a una exponencial doble:  $M(t) = A (1 - \exp(-t/T_1^A)) + (1-A) (1 - \exp(-t/T_1^B))$ .

Este ajuste puede realizarse con cualquiera de los diferentes paquetes matemáticos que se ofertan en el mercado, donde A es la fracción de uno de los componentes (en la presente invención la fase caucho),  $T_1^A$  es el tiempo característico de relajación espín-red de la fase A (fase caucho en nuestra invención), mientras que  $T_1^B$  es el tiempo de relajación de la fase B (fase acuosa en el ejemplo de nuestra invención). A través de este procedimiento experimental se determinó que el contenido en fase caucho del látex de partida utilizado como ejemplo en esta invención supone un  $62.1 \pm 0.2$  % del total de la muestra, lo cual se encuentra en perfecta concordancia con los datos obtenidos a través de los procedimientos tradicionales (TSC = 62.6 % ; DRC = 62.2 %). A través del ajuste a los datos experimentales (en el ejemplo mostrado en la figura 1, el coeficiente de correlación del ajuste es de 0.9998) también es posible obtener información cuantitativa sobre el tiempo de relajación espín-red de la fase caucho ( $T_1^A = 62.2 \pm 0.5$  ms), el cual es muy inferior al tiempo requerido por la fase acuosa para magnetizarse ( $T_1^B = 2388 \pm 28$  ms).

Sin embargo, a través del procedimiento experimental propuesto en esta invención, el análisis completo de la fracción de fase caucho en una muestra de látex, teniendo en cuenta que se realizaron 16 scans por cada tiempo de magnetización, t, supone aproximadamente 15 minutos de trabajo, sin necesidad de manipular la muestra (únicamente introducir una alícuota de látex en el tubo de medición de RMN). Por tanto se trata de un procedimiento mucho más rápido y por tanto más atractivo para el control de calidad en la industria que los métodos tradicionalmente utilizados para este fin, es decir, medición del TSC y DRC.

#### 4.- Estudio de la estructura de red: efecto del proceso de pre-vulcanización, secado y post-vulcanización.

Una de las lagunas más importantes dentro de la caracterización de estos materiales lo constituye la falta de técnicas experimentales capaces de determinar la estructura de red de entrecruzamiento de las partículas de caucho cuando estas se encuentran dispersas en agua (estado látex). En este sentido, la resonancia

magnética nuclear (RMN) en estado sólido es una de las herramientas más versátiles y potentes para el estudio de la estructura y dinámica molecular en polímeros y más concretamente en redes elastoméricas. En este tipo de muestras, el parámetro observable en RMN es el acoplamiento dipolar residual,  $D_{res}$ , existente entre los diferentes espines (en el caso de la presente invención protones) que componen el sistema. Es posible utilizar diferentes metodologías experimentales para obtener información de  $D_{res}$  a través del RMN, sin embargo, los experimentos de doble coherencia cuántica (DQ), o de forma más general de múltiple coherencia cuántica (MQ), se han mostrado como una de las aproximaciones más recientes y versátiles para medir los débiles acoplamientos dipolares presentes en las redes elastoméricas [ K. Saalwächter. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. 2007, 51 (1) 1-35;K. Saalwächter, B. Herrero and M.A. López-Manchado. *Macromolecules*. 2005, 38 (23) 9650-9660;J.L. Valentín, P. Posadas, A. Fernández-Torres, M.A. Malmierca, L. González, W. Chassé and K. Saalwächter. *Macromolecules*. 2010, 43 (9) 4210-4222]. Este hecho permite estudiar la estructura de dichas redes teniendo en cuenta los diferentes factores que la caracterizan: defectos de la red, densidad de entrecruzamientos y su distribución.

La descripción de la secuencia de pulsos para realizar estos experimentos se encuentra descrita detalladamente en la literatura y por tanto está fuera del objetivo de esta invención [ K. Saalwächter. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. 2007, 51 (1) 1-35;K. Saalwächter, B. Herrero and M.A. López-Manchado. *Macromolecules*. 2005, 38 (23) 9650-9660;J.L. Valentín, P. Posadas, A. Fernández-Torres, M.A. Malmierca, L. González, W. Chassé and K. Saalwächter. *Macromolecules*. 2010, 43 (9) 4210-4222]. Debido a esto, en esta sección únicamente serán descritos aquellos aspectos esenciales para la comprensión del uso de esta secuencia de pulsos para la caracterización de látex elastoméricos.

En polímeros lineales (por ejemplo el látex de partida en la presente invención), los rápidos movimientos de los segmentos que conforman las cadenas



poliméricas son totalmente isotrópicos por lo que la constante de acoplamiento dipolar es nula (a una temperatura suficientemente alta). Sin embargo la presencia de entrecruzamientos o cualquier otra restricción topológica en estos polímeros (por ejemplo el látex pre-vulcanizado en la presente invención) produce una cierta anisotropía en el movimiento de las cadenas poliméricas que provoca la persistencia de acoplamientos dipolares residuales ( $D_{res}$ ) entre los segmentos de las cadenas. Por tanto, el valor de  $D_{res}$  es directamente proporcional al número de constricciones (independientemente de su naturaleza) y su distribución refleja la distribución de dichos nudos. A través de este factor observable ( $D_{res}$ ) es posible determinar el parámetro de orden dinámico de la cadena polimérica ( $S_b$ ) y por extensión la densidad de entrecruzamiento de la red. En el caso del caucho natural es posible relacionar la densidad de entrecruzamiento ( $v_{RMN}$ ) con el observable  $D_{res}$  a través de la relación:  $M_c^{NR} = 617 \text{ Hz} / (D_{res}/2\pi) \text{ kg/mol} = 1/(2 v_{RMN})$ , donde  $M_c^{NR}$  es el peso molecular entre restricciones para una muestra de caucho natural [K. Saalwächter. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. 2007, 51 (1) 1-35; J.L. Valentín, P. Posadas, A. Fernández-Torres, M.A. Malmierca, L. González, W. Chassé and K. Saalwächter. *Macromolecules*. 2010, 43 (9) 4210-4222].

Por todo lo dicho anteriormente, en la presente invención se pretende demostrar que es posible determinar el promedio de los acoplamientos dipolares residuales,  $D_{res}$ , así como su distribución (los cuales se relacionan directamente con la densidad de entrecruzamientos,  $v_{NMR}$  y su distribución, respectivamente) en muestras de látex elastoméricos tanto en estado látex como en películas secas, a través de la aplicación de experimentos de doble coherencia cuántica de protón a través de espectrómetros de RMN de bajo campo.

La principal ventaja del RMN de doble coherencia cuántica respecto de otros experimentos (especialmente aquellos experimentos de relajación transversal ampliamente utilizados en el pasado), es que en un mismo experimento, se pueden obtener dos series de datos diferentes: la intensidad de doble coherencia cuántica,  $I_{DQ}$ ; y la intensidad de referencia,  $I_{ref}$ . Ambas en función del tiempo de evolución

de la doble coherencia cuántica,  $\tau_{DQ}$ , tal y como muestra la Figura 2 para una muestra pre-vulcanizada en estado látex (dispersa en agua). Este hecho permite, a través de un proceso de normalización y sin necesidad de asumir ningún tipo de modelo teórico, separar la contribución estructural (estructura de la red de entrecruzamiento) de los diferentes factores dinámicos que afectan a la señal de RMN, algo que no puede realizarse en los tradicionales experimentos de relajación transversal.

Este procedimiento de análisis está explicado detalladamente en la literatura científica [ K. Saalwächter. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. 2007, 51 (1) 1-35; K. Saalwächter, B. Herrero and M.A. López-Manchado. *Macromolecules*. 2005, 38 (23) 9650-9660; J.L. Valentín, P. Posadas, A. Fernández-Torres, M.A. Malmierca, L. González, W. Chassé and K. Saalwächter. *Macromolecules*. 2010, 43 (9) 4210-4222], por lo tanto, en esta invención únicamente expondremos que la intensidad de DQ normalizada,  $I_{nDQ}$ , no es más que el cociente de  $I_{DQ}$  entre la intensidad total de todos los segmentos acoplados,  $I_{\Sigma MQ}$ , es decir,  $I_{nDQ} = I_{DQ} / I_{\Sigma MQ}$

Para obtener  $I_{\Sigma MQ}$  debemos sumar la intensidad de los segmentos acoplados, la cual se encuentra repartida entre las dos señales de RMN obtenidas experimentalmente,  $I_{DQ}$  e  $I_{ref}$ , y restar la intensidad de todos aquellos espines no acoplados dipolarmente (codificada en  $I_{ref}$ ). La fracción de espines no acoplados dipolarmente en las muestras analizadas en la presente invención tienen su origen en la presencia de fase acuosa y/o los defectos de la red de la fase caucho, como son terminales de cadena, cadenas colgantes, lazos, etc. Estos espines se relajan exponencialmente de una forma mucho más lenta que aquellos espines presentes en los segmentos de cadena acoplados dipolarmente y que conforman la red polimérica, por lo que son fácilmente reconocibles.

La identificación de esta fracción puede llevarse a cabo a través de la representación de  $I_{ref}$ , aunque suele amplificarse la intensidad de este componente a través de la representación de  $I_{ref} - I_{DQ}$  tal y como se muestra en la Figura 3.

Por tanto, para obtener el valor de  $I_{nDQ}$  es necesario identificar y sustraer la fracción de espines no acoplados dipolarmente de la intensidad total:

$$I_{\Sigma MQ} = I_{DQ} + I_{ref} - b * e^{-\tau_{DQ}/T_2^*}$$

5 donde  $b$  es la fracción de espines no acoplados dipolarmente y  $T_2^*$  su tiempo de relajación transversal característico.

De esta forma podemos obtener  $I_{nDQ}$  que es una curva creciente, totalmente independiente de los movimientos segmentales (dinámica segmental) y que depende exclusivamente de la constante de acoplamiento dipolar (Figura 4), la cual se relaciona directamente con la estructura de la red de entrecruzamientos, tal  
10 y como se ha explicado anteriormente.

Para evaluar las interacciones dipolares así como su distribución (relacionado por tanto con la distribución de la densidad de entrecruzamientos), es posible ajustar  $I_{nDQ}$  asumiendo una distribución Gaussiana de acoplamientos dipolares:

$$15 \quad I_{nDQ} = \frac{I}{2} \times \left[ I - \frac{\exp\left(-\frac{\frac{2}{5} D_G \tau_{DQ}^2}{1 + \frac{4}{5} \sigma_G \tau_{DQ}^2}\right)}{\sqrt{1 + \frac{4}{5} \sigma_G^2 \tau_G^2}} \right]$$

Donde  $D_G$  y  $\sigma_G$  son la constante de acoplamiento residual media y su desviación estándar, respectivamente.

20 Es posible también obtener información sobre la distribución real de los entrecruzamientos (o su equivalente en RMN los acoplamientos dipolares) a través de un proceso de inversión numérica. Utilizando la ecuación anteriormente descrita (con  $\sigma_G=0$ ) como función de Kernel y utilizando el proceso de regularización de Tikhonov [ W. Chassé, J.L. Valentin, G.D. Genesky, C. Cohen

and K. Saalwächter. *Journal of Chemical Physics*. 2011, 134 (4) Article number 044907] es posible obtener una representación cuantitativa de la distribución real de los acoplamientos dipolares, tal y como muestra la Figura 5.

5        Una vez descritos algunos detalles importantes para la caracterización de la estructura de las redes elastoméricas en muestras de látex, se pretende demostrar su utilidad a través de un ejemplo práctico en la que un látex de caucho natural fue sometido a los diferentes procesos de transformación presentes en la fabricación de productos a nivel industrial. Para ello se utilizó una formulación típica para la  
10    pre-vulcanización del látex basada en un donador de azufre como es el tetrasulfuro de dipentametilentiuuram DPTT. El primer paso consiste en la adición de los diferentes ingredientes que conforman la formulación deseada al látex de partida y su homogeneización a través de una agitación mecánica suave sin formar vórtice.

       Seguidamente el proceso de pre-vulcanización se realiza a una temperatura de  
15    60°C. El producto obtenido tras esta reacción es una perfecta dispersión acuosa de pequeñas partículas de caucho entrecruzadas, es decir, cada una de las partículas individuales constituye una red polimérica que no interacciona con el resto de partículas dispersas.

       En este sentido se utilizaron diferentes cantidades de agente de  
20    entrecruzamiento con el fin de observar el incremento de la densidad de entrecruzamiento de cada una de las partículas que conforman la dispersión acuosa de látex. Como puede observarse en la Figura 6, los datos obtenidos a través del RMN utilizando el procedimiento experimental descrito anteriormente muestran una perfecta correlación entre la densidad de entrecruzamiento  
25    alcanzado en estado látex y la cantidad de agente entrecruzante utilizado en cada una de las muestras. Por tanto queda demostrado que el procedimiento presentado en esta invención es especialmente sensible a la formación de entrecruzamientos e interacciones entre las diferentes cadenas de polímero que conforman cada una de las partículas, con la particularidad de su sencillez y rapidez tanto en la

preparación de la muestra como en el análisis de la misma, ya que un análisis completo puede realizarse en aproximadamente 1 hora.

Es importante señalar que es imposible comparar las densidades de entrecruzamiento obtenidas a través del RMN con cualquier otro procedimiento experimental utilizado para la caracterización del látex, ya que actualmente no hay descrito ningún método de análisis aplicable en la industria capaz de determinar este parámetro en estado disperso. De esta forma es posible controlar casi al instante la estructura de la red resultante en estado látex y evaluar, por ejemplo la eficacia de la reacción de pre-vulcanización dentro del proceso de transformación del látex.

Siguiendo con el proceso de transformación habitual en la industria, el látex pre-vulcanizado (dispersión polimérica acuosa) fue utilizado para generar películas delgadas de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  de espesor. Para ello se extendió el látex pre-vulcanizado sobre una superficie lisa y se eliminó el agente dispersante (agua) a temperatura ambiente durante un tiempo suficiente como para tener una medida del peso de la muestra constante en una balanza de precisión ( $\pm 0.001$  g.). De esta forma se consigue obtener una película delgada y coherente totalmente sólida a partir del látex pre-vulcanizado. Finalmente se llevó a cabo un tratamiento de post-vulcanización en el que las películas delgadas de caucho fueron sometidas a un tratamiento térmico de 130°C durante 30 minutos.

En la Figura 7 se presenta la evolución de la densidad de entrecruzamiento de tres muestras de látex vulcanizadas con tres cantidades crecientes de agente de vulcanización en cada una de las fases del proceso de transformación: pre-vulcanización (PreVulc), secado y post-vulcanización (PostVulc).

Como puede observarse, las muestras que contienen un mayor contenido en agente entrecruzante (Muestra 3) generan redes en el interior de las partículas caracterizadas por una mayor densidad de entrecruzamiento tras el proceso de pre-vulcanización.

Tras el proceso de secado y formación de películas delgadas la densidad de entrecruzamiento del compuesto aumenta independientemente de las características del látex pre-vulcanizado de partida. Esto demuestra la formación de nuevas interacciones (sin entrar en detalle respecto su naturaleza) entre las cadenas elastoméricas que conforman las muestras durante el proceso de secado a temperatura ambiente. Esto hecho promueve nuevas incertidumbre sobre los métodos experimentales utilizados hasta el momento, ya que todos ellos analizan la densidad de entrecruzamiento (con mayor o menor exactitud) de las películas delgadas secas. Por tanto, esos datos nunca pueden extrapolarse para definir ni la estructura ni la evolución de la misma durante el proceso de pre-vulcanización.

En la última etapa de procesado se llega a la post-vulcanización, en la cual la estructura de la red vuelve a transformarse a través del efecto del tiempo y la temperatura. Durante esta etapa, las muestras pre-vulcanizadas con DPTT muestran un incremento de las interacciones entre las cadenas elastoméricas resultando una red de mayor densidad de entrecruzamiento.

Estos resultados demuestran la necesidad de caracterizar la estructura del material en cada una de las etapas del procesado de una forma rápida, cuantitativa e intentando reducir al máximo la manipulación de la misma. En ese sentido los desarrollos experimentales basados en la aplicación de RMN de bajo campo poseen indudables ventajas sobre aquellas metodologías utilizadas hasta el momento.

Debido a la sensibilidad y versatilidad de la metodología descrita en esta invención, es posible caracterizar cualquier variación estructural durante el procesado que puede tener importantes repercusiones en las propiedades de los materiales.

Un importante ejemplo lo obtenemos cuando se analizan dos muestras pre-vulcanizadas con diferentes sistemas de entrecruzamiento. En el ejemplo que vamos a mostrar, se utilizó una formulación basada en un donador de azufre (la correspondiente a la Muestra 2) y un sistema basado en hidroperóxidos, concretamente en el hidroperóxido de ter-butilo.

Como puede observarse en la Figura 8, la muestra pre-vulcanizada con el hidropéroxido se comporta de forma semejante a la pre-vulcanizada con el DPTT, sin embargo con una eficacia en la reacción menor (ya que en ambos casos el contenido en agente entrecruzante fue similar).

5 Sin embargo, es muy importante destacar que tras el proceso de post-vulcanización, el compuesto entrecruzado con peróxido muestra un descenso importante de la densidad de entrecruzamiento a lo que se une un aumento de los defectos de red (Figura 9).

10 Por tanto parece evidente que la muestra donde se ha utilizado el hidropéroxido ha sufrido una degradación térmica (más concretamente termo-oxidativa) durante el proceso de post-vulcanización, lo cual se ve reflejado en las propiedades físicas del material, siendo un grave problema si se produjera de forma accidental en la fabricación del material. Por tanto, a través de los resultados mostrados, queda demostrado que el análisis estructural realizado a  
15 través de la metodología presentada en esta patente es capaz de detectar cualquier tipo de anomalía estructural producida durante cualquier etapa del proceso de fabricación del látex.

#### *5.- Estudio de la cinética de pre-vulcanización.*

20 Hasta el momento, únicamente se ha demostrado la valía del proceso descrito en esta patente para la evaluación de la estructura de las redes tras los diferentes procesos de transformación al que es sometido el látex durante su proceso industrial. Sin embargo, en muchos de estas etapas de transformación es especialmente importante evaluar la evolución estructural de la muestra durante el  
25 proceso y no solo tras él. En este sentido, la etapa de pre-vulcanización es de especial interés, ya que en ella los diferentes reactivos añadidos al látex reaccionan con las cadenas elastoméricas para conformar una red de entrecruzamientos tridimensional. Por tanto, a través de su estudio es posible conocer cuando la reacción ha finalizado y con ella el proceso. En la actualidad,  
30 este estudio se realiza a través de la adquisición de muestras de látex a diferentes

tiempos de reacción, se preparan películas delgadas para cada uno de los tiempos y posteriormente se analiza el grado de entrecruzamiento de estas películas por cualquiera de los métodos tradicionales descritos. Sin embargo, a las dificultades e incertidumbres intrínsecas a cada método de caracterización (ya descritas en esta patente) hay que sumarle el hecho probado de que la estructura de la red tras el proceso de pre-vulcanización es modificada por el secado y la formación del film. Por ello esta invención pretende mostrar como el RMN de bajo campo puede ser utilizado para estudiar la cinética del proceso de pre-vulcanización en tiempo real (en continuo), en estado látex y sin necesidad de manipular la muestra, algo de gran importancia en la industria del látex.

El experimento de DQ mostrado hasta el momento necesita explorar diferentes tiempos de evolución de la doble coherencia cuántica ( $\tau_{DQ}$ ) para obtener información cuantitativa de la estructura de red elastomérica. Esto es posible siempre que la estructura de la red estudiada permanezca invariable durante el tiempo requerido para llevar a cabo el experimento (aproximadamente 45 minutos). Sin embargo, durante el proceso de pre-vulcanización, los cambios estructurales que sufren las redes elastoméricas que se forman son constantes debido a la reacción que se está produciendo. Por tanto no es posible aplicar el experimento de DQ, tal y como ha sido mostrado hasta ahora, para estudiar el proceso de pre-vulcanización ya que las redes elastoméricas se encuentran en constante evolución.

Sin embargo, si se analizan redes con diferentes densidades de entrecruzamiento (tras finalizar el proceso de pre-vulcanización, cuando éstas no continúan evolucionando con el tiempo) a través de los experimentos de DQ-RMN se puede comprobar (Figura 10) que la intensidad a un único tiempo  $\tau_{DQ}$ , siempre que ese tiempo sea inferior al máximo que presenta cada una de las muestras, es directamente proporcional a la densidad de entrecruzamiento de la red que se está formando. Por tanto esta es una prueba fundamental que demuestra que, la medición de las redes a un único tiempo de evolución de DQ, nos da información directa de la densidad de entrecruzamiento de las redes analizadas,



aunque obviamente se pierde importante información estructural [ K. Saalwächter, M. Gottlieb, R. Liu and W. Oppermann. *Macromolecules*. 2007, 40 (5) 1555-1561]. El principal beneficio de esta aproximación experimental es el tiempo de medida, ya que es posible tener información (parcial) sobre la densidad de entrecruzamientos de las redes en evolución (e.g. durante el proceso de prevulcanización) en intervalos de 2 minutos aproximadamente.

Una vez seleccionado el tiempo de excitación de DQ para el estudio de la evolución de la densidad de entrecruzamiento a lo largo del proceso de prevulcanización, se realizan diferentes medidas (en intervalos de 2 minutos) sobre la estructura que posee la red de entrecruzamiento en ese preciso instante, obteniéndose curvas cinéticas sobre el proceso, tal y como muestra la Figura 11.

Estas curvas cinéticas muestran todas las etapas características del proceso de vulcanización de los elastómeros. En el caso de la muestras pre-vulcanizadas con DPTT se observa una primera etapa de inducción donde los diferentes ingredientes reaccionan entre sí para generar el agente sulfurante activo, pero no se producen entrecruzamientos efectivos entre las cadenas elastoméricas, por lo que no se observa ningún tipo de incremento de la intensidad de DQ (relativa a la densidad de entrecruzamiento de las redes). Posteriormente el agente sulfurante activo generado en la etapa anterior reacciona con las cadenas elastoméricas produciendo la reacción de entrecruzamiento, donde se forman uniones entre las diferentes cadenas elastoméricas generando una red tridimensional y por tanto provocando el aumento de la intensidad medida por RMN. La pendiente de esa etapa se relaciona con la velocidad del proceso de entrecruzamiento. Finalmente, es posible encontrar un plateau en la intensidad, lo que indica que la reacción ha finalizado y que la estructura de la red elastomérica permanece invariante con el tiempo (por ejemplo la Muestra DPTT 3 en la Figura 11).

En el caso de la muestra pre-vulcanizada con peróxidos, la reacción comienza con la ruptura homolítica del peróxido generando radicales que son los artífices de la reacción de entrecruzamiento. Por esa razón, no existe la primera etapa de

inducción, sino que la reacción de entrecruzamiento comienza inmediatamente después de aplicarle el tratamiento térmico.

En cualquier caso, se ha demostrado que la aplicación de esta aproximación experimental, en la cual se utiliza el RMN de bajo campo, es una herramienta poderosa y versátil para estudiar la cinética del proceso de pre-vulcanización. A través de representaciones como la mostrada en la Figura 11 es posible determinar el tiempo de inducción de la reacción, la velocidad de vulcanización y el tiempo óptimo de pre-vulcanización. Este último suele evaluarse como el tiempo al cual se alcanza el 90, 95 o 97% de conversión de la reacción. Todo ello en tiempo real (la reacción se lleva a cabo en el interior del espectrómetro), sin necesidad de manipular la muestra y de una forma completamente automatizada, por lo que no requiere la presencia de ningún operario durante el transcurso de la reacción.

#### 6.- Conclusiones.

En resumen, se han presentado una serie de aproximaciones experimentales basadas en la aplicación de un sencillo y robusto RMN de bajo campo para la caracterización de látex elastoméricos durante las diferentes etapas que suelen componer el procesado a nivel industrial (y académico) de estos importantes materiales. A través de los procedimientos experimentales presentados en esta patente se pueden superar los mayores inconvenientes y carencias que muestran los métodos de caracterización habituales en ciencia y tecnología del látex. En este sentido cabe destacar que los procedimientos experimentales presentados en esta patente no necesitan manipulación de la muestra, por lo que pueden realizarse de una forma automatizada a través de operarios no especialistas; son métodos totalmente cuantitativos donde se consigue un análisis de la muestra inicial (control de calidad del material de partida) así como una caracterización completa de la estructura de red en cada una de las etapas del procesado. Todo ello sin necesidad de utilizar disolventes ni asumir modelos teóricos que describan el comportamiento de las muestras.

Inicialmente es posible utilizar un procedimiento experimental para medir el tiempo de relajación spin-red,  $T_1$ , de la muestra de látex de partida. De esta forma es posible determinar la calidad del látex a través de la determinación del contenido en fase sólida y fase líquida.

5           Posteriormente el látex se aditiva con el fin de generar una red de entrecruzamiento que aporte la elasticidad necesaria al material para su uso. Este proceso se desarrolla en estado disperso (látex) y toma el nombre de pre-vulcanización. En la actualidad no existe ningún tipo de procedimiento capaz de seguir este proceso en tiempo real, siendo este hecho un importante inconveniente  
10           tanto desde el punto de vista tecnológico como de recursos. En esta memoria se ha descrito un proceso experimental basado en la medida de un único punto de excitación de la DQ (llevado a cabo en un espectrómetro de bajo campo) para poder seguir de forma cuantitativa el desarrollo de este proceso químico. De esta forma, es posible determinar el tiempo de inducción de la reacción, la velocidad  
15           de vulcanización y el tiempo óptimo de pre-vulcanización en tiempo real, sin necesidad de manipular la muestra y de una forma completamente automatizada.

          Una vez pre-vulcanizado el material es posible utilizar los experimentos de DQ (variando el tiempo de evolución de la doble coherencia cuántica) para poder caracterizar de forma completa y cuantitativa la estructura de las redes poliméricas  
20           generadas. A diferencia de otras metodologías utilizadas hasta ahora, en un mismo experimento se consigue obtener información sobre la fracción de defectos de las redes poliméricas (es decir, terminales de cadena o lazos), el peso molecular entre restricciones, así como la distribución espacial de las mismas en el seno de la matriz elastomérica. Todo ello de una forma más rápida y sin necesidad de  
25           manipular la muestra o utilizar disolventes. Debido a la versatilidad de este procedimiento experimental presentado en esta patente es posible analizar la estructura de la red tras el proceso de pre-vulcanización (estado látex), después del secado y formación de película delgada (estado seco) o finalmente una vez finalizado el proceso de post-vulcanización.

Absolutamente todos los procedimientos experimentales presentados pueden realizarse en pequeños espectrómetros de bajo campo lo que supone una importantísima ventaja económica y de mantenimiento. Estos espectrómetros han sido diseñados para su uso en la industria, por lo que son robustos, pequeños y de fácil manejo. Finalmente decir que todas las aproximaciones experimentales pueden ser totalmente automatizadas a través del software del espectrómetro lo que supone una enorme ventaja a nivel industrial, ya que se podría configurar de acuerdo con la formulación utilizada por cada industria.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de caracterización de dispersiones poliméricas caracterizado por el uso de un espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)
- 5 2. Procedimiento según reivindicación 1 caracterizado porque el RMN utilizado es de bajo campo
3. Procedimiento según reivindicación 1 caracterizado porque la dispersión polimérica es látex
4. Procedimiento según reivindicaciones 1-3 caracterizado porque el método  
10 de caracterización comprende la determinación completa de las fracciones de las fases que componen la dispersión polimérica (contenido total de sólidos, TSC)
5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado por el uso de experimentos de RMN de relajación longitudinal para la caracterización las fracciones de las fases que componen la dispersión polimérica (contenido total de  
15 sólidos, TSC)
6. Procedimiento según reivindicaciones 1 a 3 caracterizado porque el método de caracterización comprende la determinación completa de la estructura de red de entrecruzamiento tanto en películas como en dispersión polimérica
7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3 y la reivindicación 6  
20 caracterizado por el uso de experimentos de RMN de doble coherencia cuántica de protón (DQ-RMN) para la caracterización de los cambios estructurales ocurridos en la dispersión polimérica (látex) en todo el proceso de transformación que comprende pre-vulcanización, secado, formación de películas y/o post-vulcanización
8. Procedimiento según reivindicaciones 1 a 7 caracterizado porque la  
25 densidad de entrecruzamientos de la red se determina mediante la determinación de los acoplamientos dipolares residuales
9. Procedimiento según reivindicaciones 1 a 8 caracterizado por el uso de experimentos de doble coherencia cuántica de protón a través de espectrómetros  
30 RMN de bajo campo para determinar el promedio de acoplamientos dipolares

residuales y su distribución en muestras de látex tanto en estado látex como en películas

10. Procedimiento según reivindicaciones 1 a 10 caracterizado porque la estructura de red y las anomalías estructurales producidas durante el proceso de fabricación se pueden detectar en tiempo real

11. Procedimiento según reivindicaciones 1 a 3 caracterizado porque el método de caracterización comprende la determinación de la cinética de prevulcanización de látex

12. Procedimiento según reivindicaciones 1 a 12 caracterizado por la automatización de los procedimientos de caracterización a través del uso de espectrómetros de RMN, especialmente de bajo campo, para su uso en látex

13. Uso según reivindicación 1-13 para la caracterización de formulaciones de látex en la industria del caucho

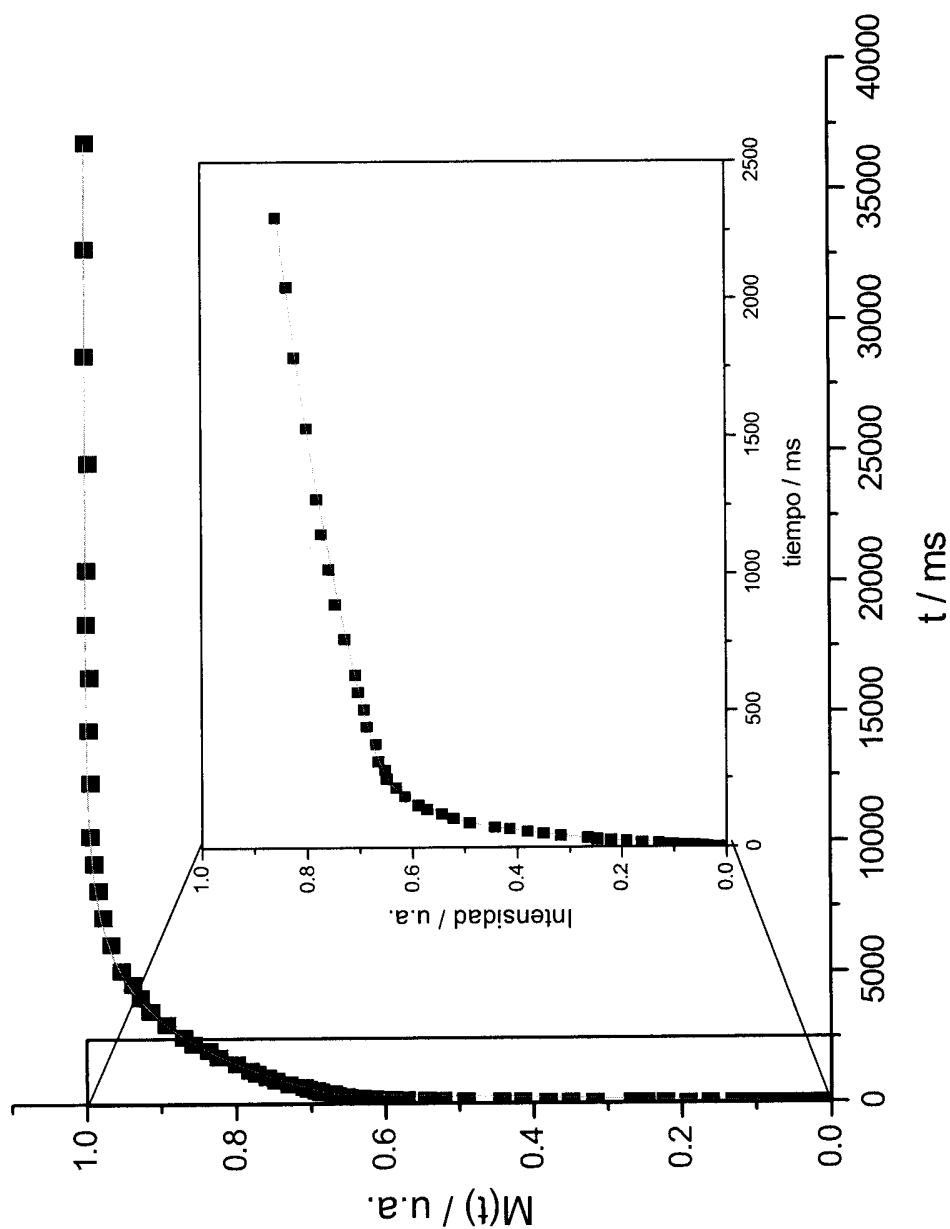


Figura 1

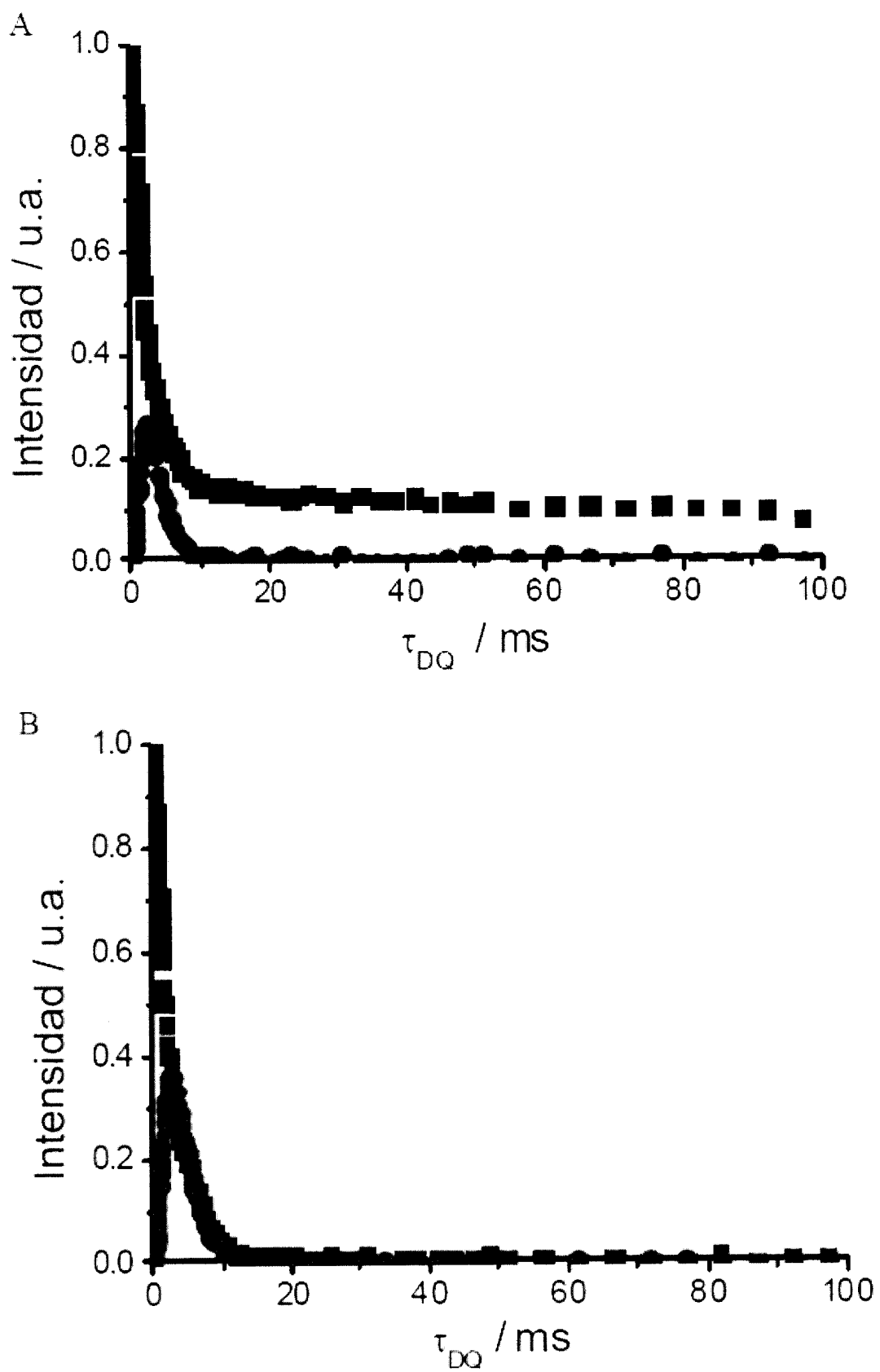


Figura 2



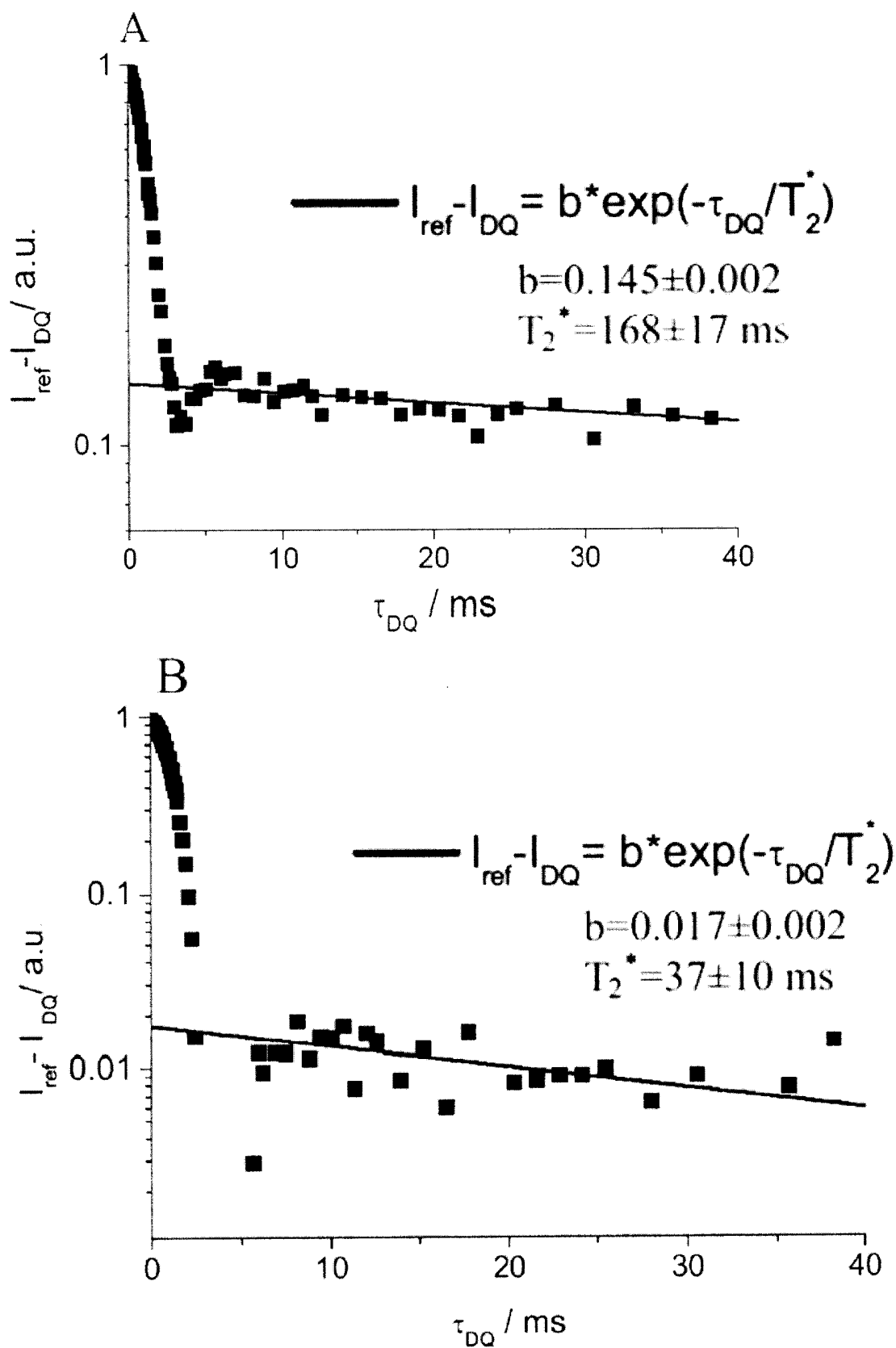


Figura 3

4/8

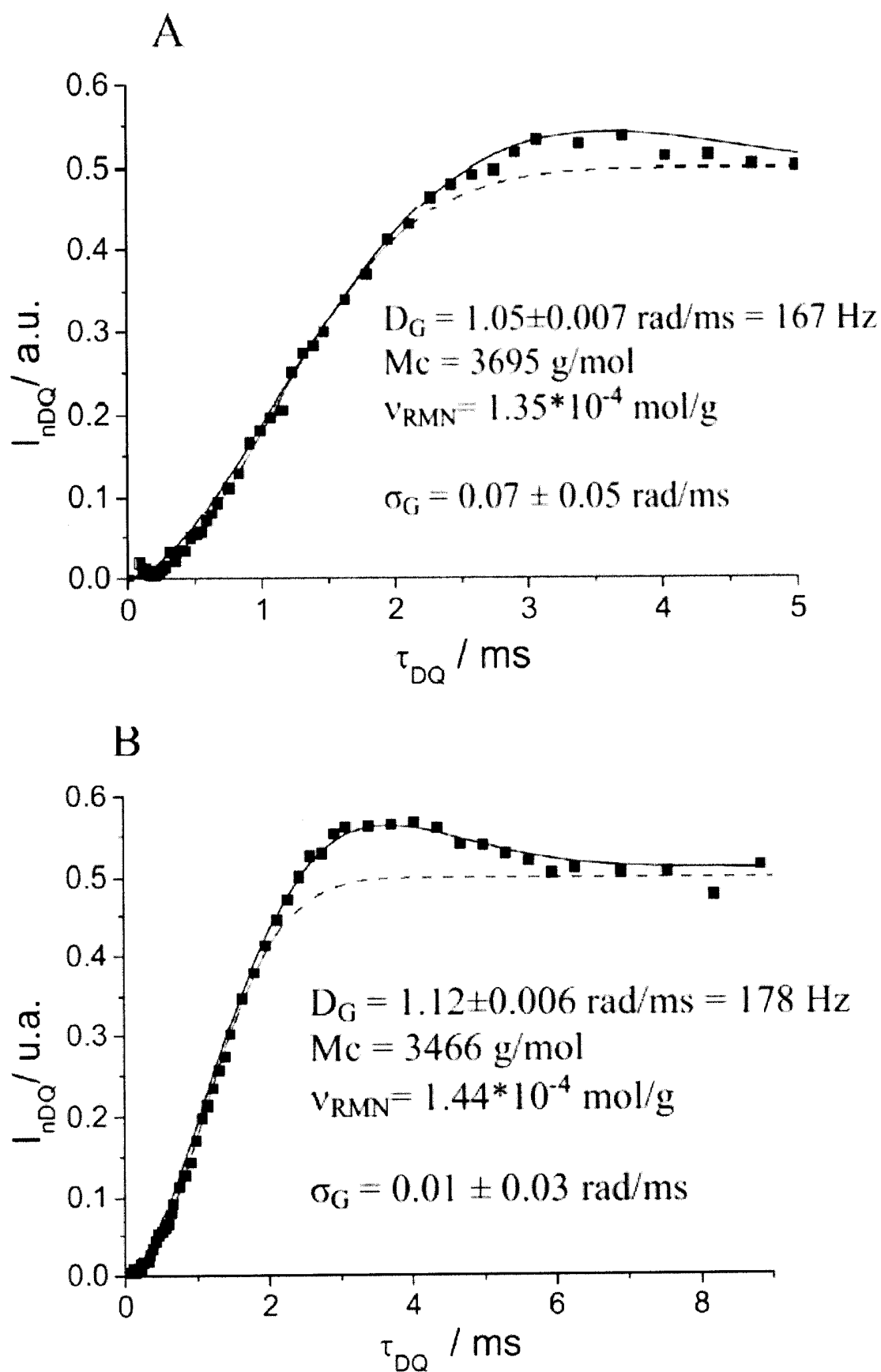


Figura 4

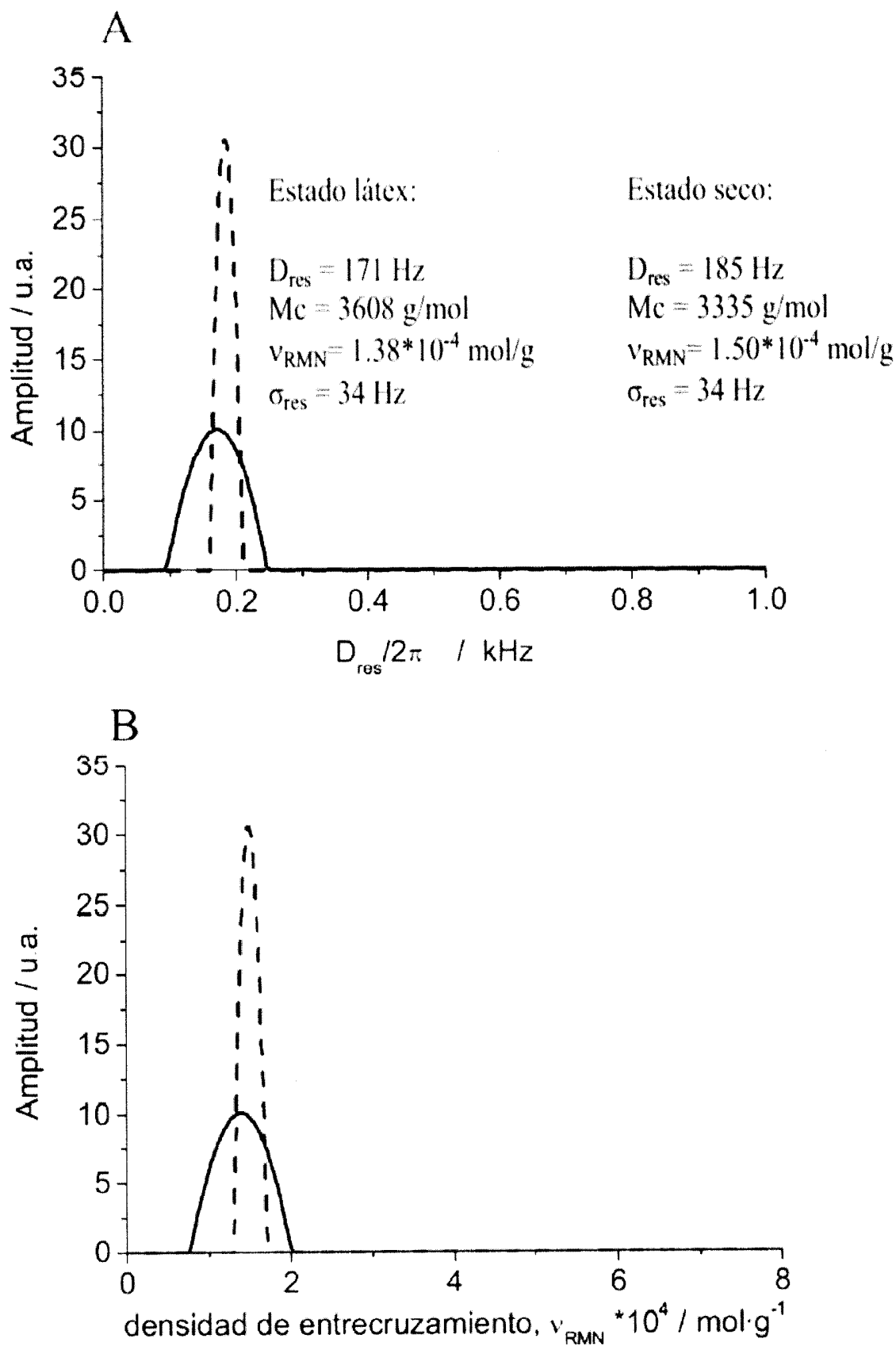


Figura 5

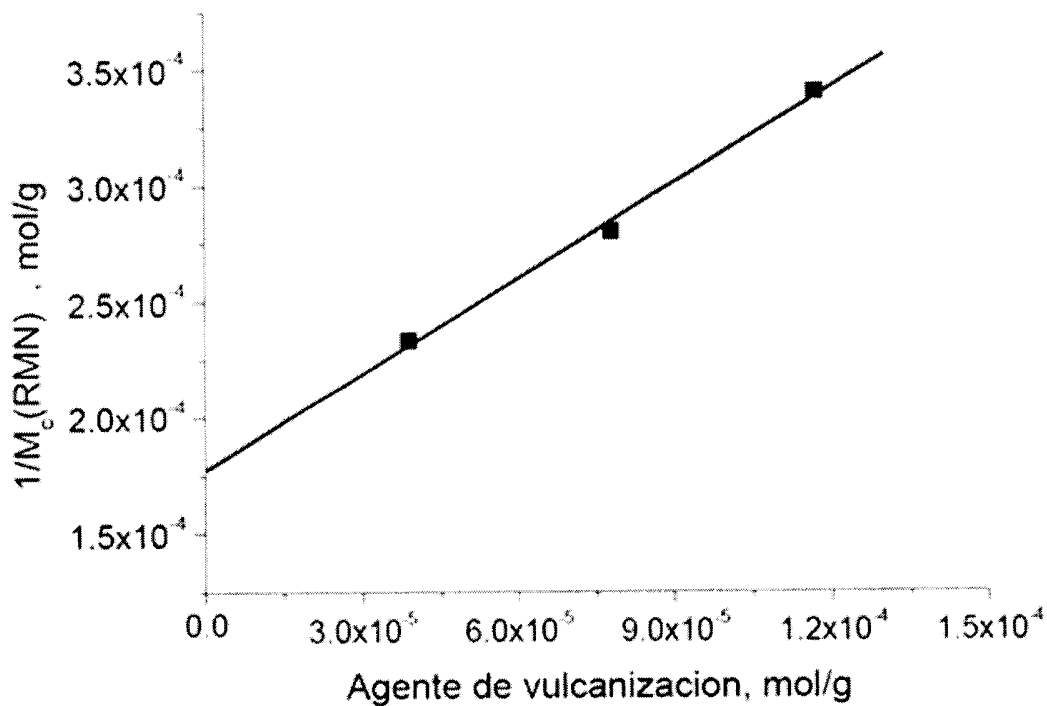


Figura 6

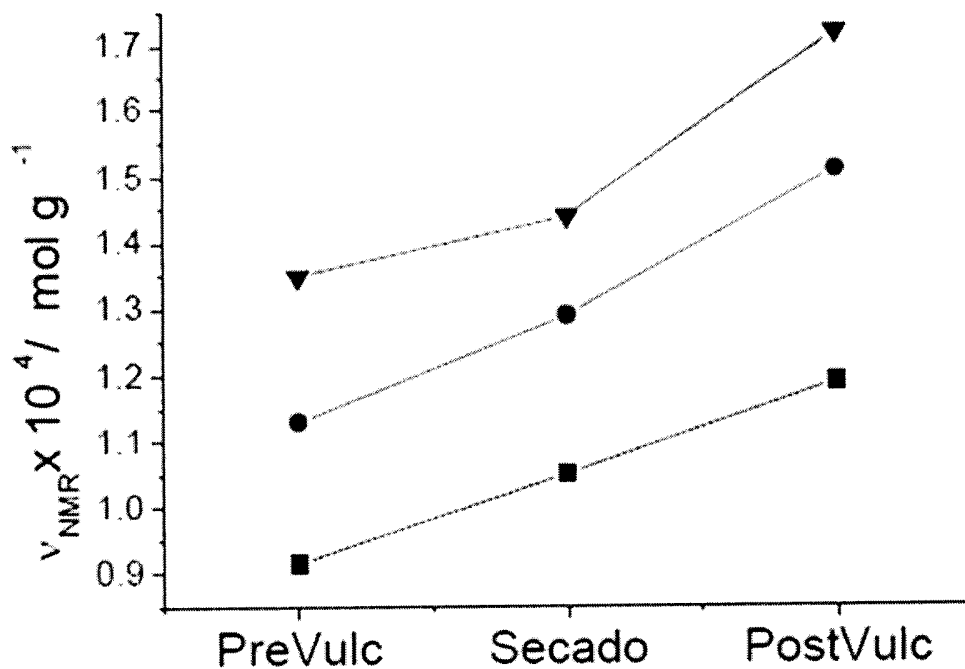


Figura 7

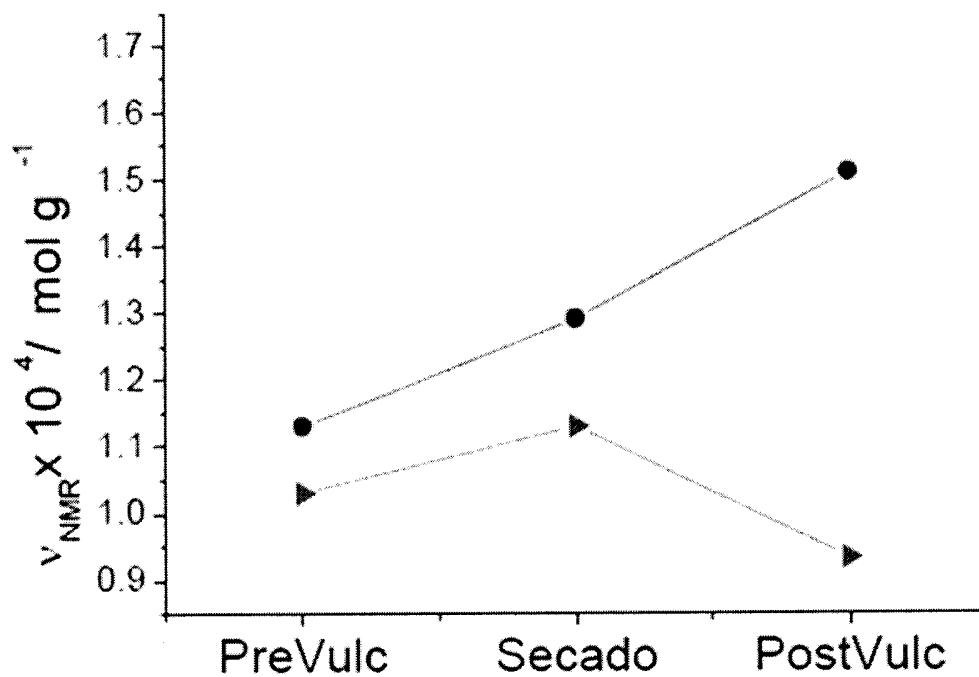


Figura 8

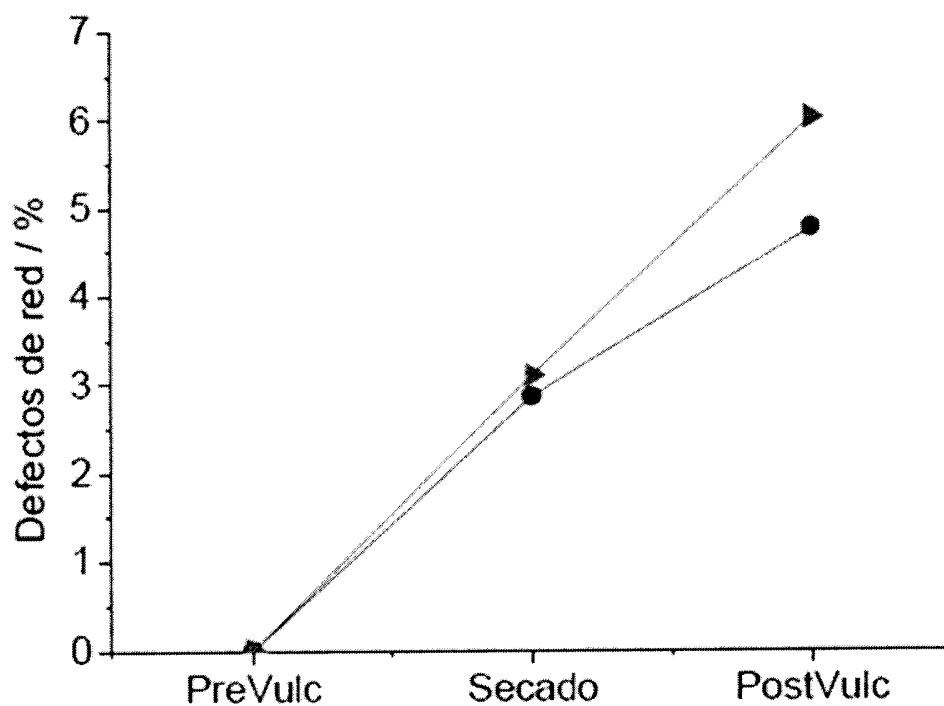


Figura 9

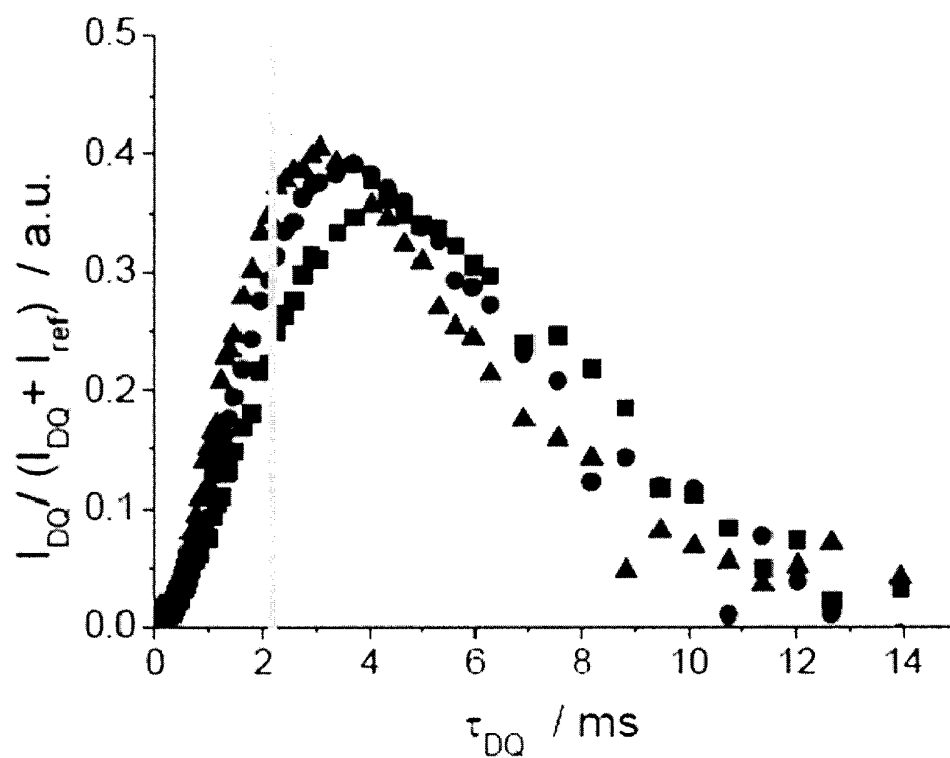


Figura 10

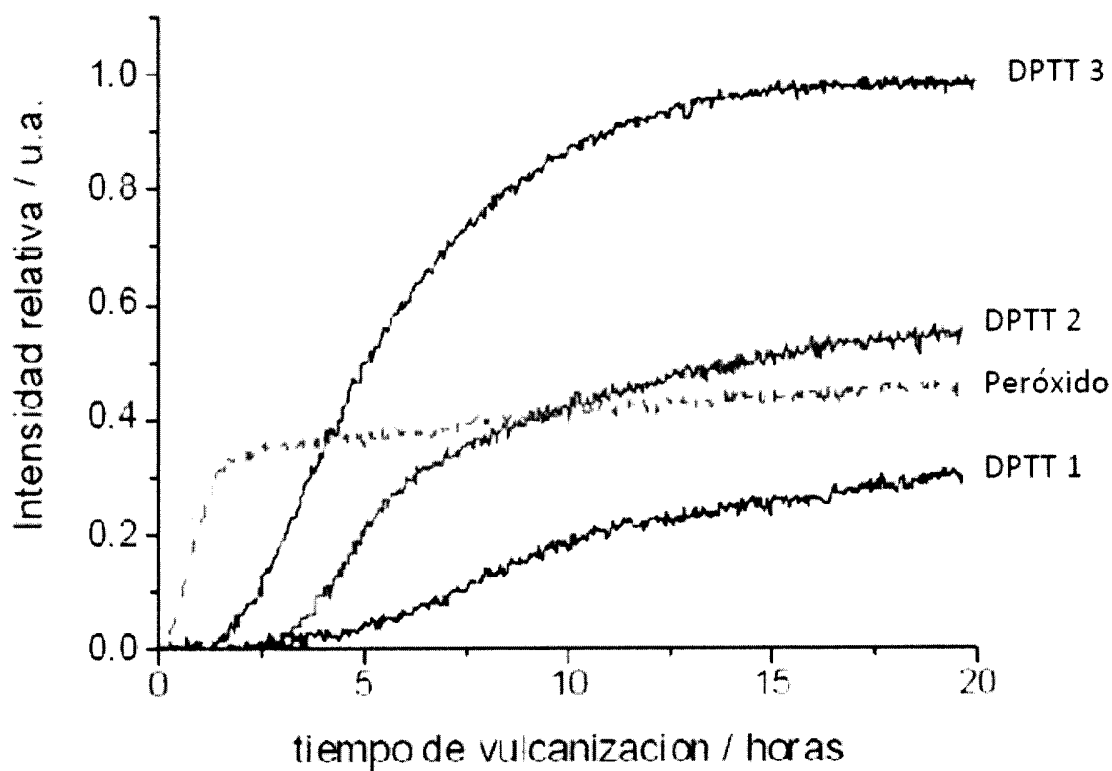


Figura 11

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2012/070720

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**G01N24/08** (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, NPL, XPESP, BD TXT, HCAPLUS

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	CHE, J. et al. Chain Dynamics and Strain-Induced Crystallization of Pre- and Postvulcanized Natural Rubber Latex using Proton Multiple Quantum NMR and Uniaxial Deformation by in Situ Synchrotron X-ray Diffraction. <i>Macromolecules</i> , 01/08/2012, Vol. 45, pp. 6491-6503. See pages 6491-6497.	1-13
X	CHE, J. et al. Strain-induced crystallization of pre- and post-vulcanized natural rubber latex during uniaxial deformation by in-situ synchrotron X-ray diffraction. Technical Meeting – American Chemical Society, Rubber Division, 180th, & Advanced Materials in Health Care, Cleveland, OH, United States. Edited by: American Chemical Society, Rubber Division, Akron, Ohio, Oct.11-13, 2011, Vol. 1, pp. 161-185. See pages 164 and 166-170.	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search

05/02/2013

Date of mailing of the international search report

(07/02/2013)

Name and mailing address of the ISA/

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)

Facsimile No.: 91 349 53 04

Authorized officer

M. Bautista Sanz

Telephone No. 91 3498553

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2012/070720

C (continuation).		DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	NASCIMIENTO, A.M.R. et al. Evaluation of Sorva Latex by <sup>1</sup> H NMR Relaxometry. Ann. Magn. Reson. 2004, Vol. 3, N° 3, pp. 82-86. See abstract.	1-5
X	MIGUEZ, E. et al. The use of Low-Field Solid-State NMR relaxation to study the latex extracted from Brosimum Parinarioides. Macromolecular Symposium, 07/02/2011, Vol. 299-300, N° 1, pp 254-256. See pages 254-255.	1-5



# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2012/070720

**A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD**

**G01N24/08** (2006.01)

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

**B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA**

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

G01N

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES, WPI, NPL, XPESP, BD TXT, HCAPLUS

**C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES**

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
P,X	CHE, J. et al. Chain Dynamics and Strain-Induced Crystallization of Pre-and Postvulcanized Natural Rubber Latex using Proton Multiple Quantum NMR and Uniaxial Deformation by in Situ Synchrotron X-ray Diffraction. <i>Macromolecules</i> , 01/08/2012, Vol. 45, pp. 6491-6503. Ver páginas 6491-6497.	1-13
X	CHE, J. et al. Strain-induced crystallization of pre-and post-vulcanized natural rubber latex during uniaxial deformation by in-situ synchrotron X-ray diffraction. Technical Meeting – American Chemical Society, Rubber Division, 180th, & Advanced Materials in Health Care, Cleveland, OH, United States. Editado por: American Chemical Society, Rubber Division, Akron, Ohio, Oct.11-13, 2011, Vol. 1, pp. 161-185. Ver páginas 164 y 166-170.	1-13

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos  Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.  
**05/02/2013**

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.  
**07 de febrero de 2013 (07/02/2013)**

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)

Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado

M. Bautista Sanz

Nº de teléfono 91 3498553

**INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL**

Solicitud internacional n°

PCT/ES2012/070720

C (Continuación).		DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
X	NASCIMENTO, A.M.R. et al. Evaluation of Sorva Latex by <sup>1</sup> H NMR Relaxometry. Ann. Magn. Reson. 2004, Vol. 3, N° 3, pp. 82-86. Ver resumen.	1-5
X	MIGUEZ, E. et al. The use of Low-Field Solid-State NMR relaxation to study the latex extracted from Brosimum Parinarioides. Macromolecular Symposium, 07/02/2011, Vol. 299-300, N° 1, pp 254-256. Ver páginas 254, 255.	1-5