



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 312**

51 Int. Cl.:
C08C 1/02 (2006.01)
C08C 1/06 (2006.01)
C08L 7/00 (2006.01)
C08L 7/02 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08716216 .0**
96 Fecha de presentación : **04.03.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2132231**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.12.2009**

54 Título: **Preservación del látex de caucho natural.**

30 Prioridad: **07.03.2007 EP 07004651**
13.03.2007 EP 07005128
15.05.2007 EP 07009668

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.10.2011

73 Titular/es: **BENEO-ORAFI S.A.**
rue L. Maréchal 1
4360 Oreye, BE

72 Inventor/es: **Booten, Karl;**
Hashim Bin Yatim, Amir y
Singh, Manroshan

74 Agente: **Pérez Barquín, Eliana**

ES 2 366 312 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Preservación del látex de caucho natural

5 La invención se refiere a un método para preservar el látex de caucho natural contra la coagulación y la putrefacción, a un látex de caucho natural preservado y a productos de caucho natural obtenidos de este modo.

10 El caucho natural se produce principalmente a partir del látex obtenido de los árboles del género *Hevea*. La savia (también denominada látex) que emana de los cortes realizados en los árboles de *Hevea* se recoge y se mezcla para procesarla adicionalmente. El látex y el látex mezclado se denominan comúnmente látex de caucho natural. El látex es una dispersión coloidal de partículas gomosas en un medio acuoso, que contiene normalmente de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 40% p/p, habitualmente de aproximadamente el 25 al 35% p/p, de partículas gomosas (goma seca) y aproximadamente el 5% p/p de compuestos no gomosos, incluidos los carbohidratos, proteínas, fosfolípidos y sales metálicas. En la presente, el término "p/p" tiene el significado común de peso en función del peso total o del peso total de una fracción indicada de manera específica.

15 El látex de caucho natural recién extraído coagula de manera espontánea pocas horas después de recogerlo de los árboles, lo que supone un proceso no deseado porque hace que la manipulación adicional del látex, tal como la mezcla, transporte, almacenamiento y procesamiento adicional, se vuelva más difícil o casi imposible y, por lo tanto, no atractiva desde un punto de vista económico.

20 Generalmente, se acepta que la coagulación espontánea es el resultado de una infección microbiana del látex de caucho recién extraído que ocurre durante su recogida y manipulación. El periodo de tiempo necesario para que tenga lugar la coagulación varía entre las diferentes muestras de látex y depende de la importancia de la infección microbiana, la temperatura ambiente, que influye en el crecimiento de los microorganismos, y la estabilidad coloidal del látex.

25 La coagulación espontánea supuestamente tiene lugar mediante uno o más de los siguientes mecanismos, a saber: (i) como resultado del crecimiento microbiano con interacción, incluida la fermentación, con los componentes no gomosos del látex, se forman varias sustancias ácidas, particularmente ácidos grasos volátiles, que reducen el pH del látex, lo que a su vez reduce la estabilidad de la dispersión coloidal y produce la coagulación; y/o (ii) como resultado de la hidrólisis de varias sustancias no gomosas del látex, provocada por el crecimiento microbiano y/o por enzimas presentes en el látex, se liberan aniones de ácidos grasos que se adsorben en la superficie de las partículas gomosas coloidales o reemplazan a las proteínas adsorbidas en la superficie de dichas partículas, y además los compuestos ácidos generados provocan una reducción del pH del látex, que reduce el número de aniones carboxilo en la superficie de las partículas coloidales gomosas, lo que a su vez reduce la repulsión electrostática entre las partículas coloidales y, por lo tanto, reduce la estabilidad de la dispersión de látex coloidal; y/o (iii) las partículas gomosas coloidales con grupos aniónicos de ácidos grasos adsorbidos en su superficie interactúan con iones de calcio y magnesio presentes en el látex y, de este modo, se reduce el número de aniones carboxilo, lo que a su vez provoca una reducción de la estabilidad de la dispersión coloidal. La reducción de la estabilidad coloidal acaba provocando la coagulación de las partículas gomosas coloidales y, como resultado de dicha coagulación, la dispersión de látex se separa en una fase gomosa coagulada (que contiene principalmente coágulos de partículas gomosas) y una fase acuosa.

30 Además, la infección microbiana que implica una fermentación con la generación de ácidos, así como la hidrólisis ácida y enzimática de varias sustancias presentes en el látex, también provocan putrefacción. Debido a la putrefacción, no solo se generan malos olores, sino que también se generan ácidos, que provocan una reducción del pH del látex, lo que a su vez provoca una reducción de la estabilidad coloidal del látex y acaba dando lugar a la coagulación de las partículas gomosas coloidales del látex.

35 Con fines técnicos y económicos, el látex de caucho natural recién extraído generalmente se concentra en vista de su almacenamiento y manipulación adicional. La mayor parte del látex de caucho natural recién extraído se concentra mediante centrifugación y el resto se concentra mediante flotación.

40 En el proceso de centrifugación, el látex, que contiene partículas gomosas con una densidad menor que la del medio acuoso, se somete a fuerzas centrífugas y, como resultado, el látex se separa en una fase que contiene principalmente las partículas coloidales gomosas (fase cremosa) y en una fase acuosa (fase descremada). A continuación, la fase cremosa se separa de la fase descremada mediante técnicas convencionales.

45 En el proceso de flotación, se deja reposar el látex durante varias horas, durante las cuales, por efecto de las fuerzas gravitatorias, las partículas coloidales gomosas con una densidad menor que la del medio acuoso ascienden a la superficie superior de la dispersión de látex, para formar una capa cremosa. A continuación, la capa cremosa (brevemente, "crema") se separa de manera convencional de la fase inferior, acuosa (descremada), y opcionalmente la fase cremosa se puede someter a un paso adicional de centrifugación.

5 Como resultado de la concentración mediante centrifugación o flotación, con un paso de centrifugación opcionalmente adicional, el contenido total de sólidos de la dispersión coloidal de látex constituida por la capa cremosa aumenta de aproximadamente el 30% p/p a aproximadamente el 60-67% p/p y su contenido gomoso seco aumenta de aproximadamente el 55-65% p/p habitualmente a aproximadamente el 60% p/p.

10 Para evitar problemas asociados con una coagulación no deseada del látex de caucho natural durante su recogida, mezcla, concentración mediante centrifugación o flotación, o durante el transporte y el almacenamiento del látex concentrado, así como para evitar la putrefacción, ya se han realizado importantes esfuerzos en materia de investigación para desarrollar métodos para preservar el látex de caucho natural.

15 En la presente, "preservar" se refiere a la estabilización física y/o química del látex de caucho natural frente a la coagulación de las partículas gomosas coloidales, así como a la estabilización frente al crecimiento microbiano y la putrefacción. La definición anterior también se aplica al término "preservación" y al término genérico "estabilización".

20 Además, en la materia se suelen utilizar los términos "bacteriano/a" y "bacteriológico/a" en lugar de los términos "microbiano/a" y "microbiológico/a" (para hacer referencia, entre otros, a bacterias, levaduras y hongos), y estos términos también se utilizan en la presente de manera intercambiable. Los términos relacionados "biocida", "bactericida", "esporicida", "biostático/a" y "bacteriostático/a" también se suelen utilizar en la materia, así como en la presente, de manera intercambiable.

25 Por una parte, se han descrito varios bactericidas que inhiben eficazmente el crecimiento bacteriano en el látex de caucho natural recién extraído, utilizando una concentración, dependiendo de la naturaleza del bactericida, que suele oscilar entre el 0.005% p/p y el 5% p/p en función del látex total. Por lo tanto, la formación de compuestos ácidos, provocada por la actividad bacteriana en el látex, se inhibe o incluso se evita, lo que a su vez inhibe o evita la coagulación.

30 Por otra parte, se han utilizado compuestos que, al aumentar el pH del látex, mantienen los grupos funcionales ácidos de los compuestos adsorbidos en la superficie de las partículas gomosas coloidales en forma aniónica y de este modo mantienen la repulsión electrostática entre dichas partículas coloidales y, por lo tanto, garantizan la estabilización físico-química de la dispersión gomosa coloidal de látex.

35 Además, se han desarrollado métodos para preservar el látex de caucho natural que se basan en una combinación de ambos enfoques, a saber, métodos en los que se incrementa el pH del látex y también se añade un bactericida al látex.

40 Para estabilizar dispersiones de látex de caucho natural coloidales a escala industrial, normalmente se incrementa el pH del látex. Aunque se pueden utilizar hidróxidos de metales alcalinos con este fin, se obtienen resultados mucho mejores utilizando amoníaco. El amoníaco permite incrementar el pH de forma técnicamente conveniente y económica hasta un valor de al menos 8 y superior, de manera que se genere la forma aniónica de los grupos ácidos en la superficie de las partículas gomosas coloidales y, por lo tanto, se garantice la repulsión electrostática entre dichas partículas gomosas coloidales. Además, el amoníaco también neutraliza en gran medida los efectos indeseables de las trazas de iones metálicos, particularmente los iones de calcio y magnesio, que se encuentran presentes normalmente en el látex de caucho natural. En ausencia de amoníaco, estos iones tienden a reducir la cantidad de dichos grupos ácidos en forma aniónica porque forman con ellos sales de calcio y magnesio y, por lo tanto, reducen la estabilidad de la dispersión de látex coloidal.

45 Además, se ha descubierto que el amoníaco proporciona un efecto bactericida importante cuando está presente en un nivel de al menos el 0.35% p/p en función del látex total.

50 Por consiguiente, la adición de amoníaco se ha convertido en el método más habitual para preservar el látex de caucho natural. Se suelen utilizar concentraciones elevadas de amoníaco (un mínimo de aproximadamente el 0.7% p/p en función del látex total) para prevenir la coagulación y putrefacción y para garantizar una preservación a largo plazo del látex. El látex de caucho natural preservado de esta manera se denomina comúnmente látex preservado con un elevado contenido en amoníaco (HA, por sus siglas en inglés) o látex HA.

55 Sin embargo, el uso de amoníaco también presenta varias desventajas, incluida una reducción gradual del pH de la dispersión de látex de caucho cuando se almacena durante un cierto periodo de tiempo. Por consiguiente, es necesario utilizar un exceso de amoníaco al iniciar el periodo de preservación o realizar adiciones repetidas de amoníaco durante el periodo de preservación para mantener el valor deseado de pH durante un cierto periodo de tiempo. Además, también existen riesgos para la salud asociados con la manipulación de amoníaco provocados por la inhalación de los vapores de amoníaco y por el contacto con la piel de soluciones acuosas concentradas, por ejemplo, cuando se añade amoníaco al látex recién extraído como un conservante. Otra desventaja considerable proviene de la liberación de vapores de amoníaco cuando el látex que contiene amoníaco se centrifuga o cuando la

crema se separa del descremado durante el proceso de flotación. Estos vapores son muy irritantes, perjudican a los trabajadores y pueden crear riesgos serios para la salud de la gente que trabaja en las inmediaciones de la centrífuga o el flotador en las plantas. Además, los vapores de amoníaco son corrosivos y pueden afectar negativamente a los equipos de la planta y los edificios de la fábrica.

5 Para solventar o reducir las desventajas del uso de concentraciones elevadas de amoníaco, ya se han desarrollado varios métodos para preservar el látex de caucho natural que se basan en el uso de una cantidad reducida de amoníaco combinado con un bactericida. Según estos métodos, la concentración de amoníaco se suele reducir hasta aproximadamente el 0.2% p/p en función del látex total y se añade al menos un bactericida con una
10 concentración que suele oscilar entre el 0.005% p/p y aproximadamente el 1% p/p en función del látex total. El látex de caucho natural preservado de esta manera se denomina comúnmente látex preservado con un bajo contenido en amoníaco (LA, por sus siglas en inglés) o látex LA.

15 Los bactericidas habituales incluyen formaldehído, sulfito de sodio, óxido de zinc, dialquilditiocarbamatos y sulfuros de tetraalquiltiuram.

También se han desarrollado ya variantes de los métodos anteriores para preservar el látex de caucho natural, donde el amoníaco se ha sustituido parcial o completamente por una amina orgánica o por urea.

20 El documento GB 1293176 describe un método para preservar el látex de caucho natural contra la coagulación, que comprende aumentar y mantener el pH del látex en un valor de al menos 8, preferentemente de 8.5 a 9.5, mediante la adición repetida a este de una base nitrogenada, ya sea amoníaco o una amina orgánica, o mediante la adición
25 única o repetida de urea, o mediante una combinación de ambas. La concentración del conservante añadido depende del periodo durante el cual se debe mantener el látex fluido. La cantidad total de amoníaco que se añade de forma gradual varía de muestra a muestra y suele oscilar entre el 0.3% y el 0.5% p/p en función del látex total. La adición del 0.5% al 2.0% p/p de urea en función del látex total hace que las demás adiciones de amoníaco después del ajuste inicial del pH sean innecesarias.

30 El documento US 5840790 describe un sistema de preservación para el látex de caucho natural que comprende la adición al látex de caucho natural de una cantidad de amoníaco o de al menos una amina alifática primaria habitualmente del 0.1% al 0.5% p/p en función del látex total, y de una cantidad de al menos un bactericida, tal como sulfuro de tetrametiluram (TMTD) u óxido de zinc, o de una mezcla de 1:2 a 2:1 de TMTD y óxido de zinc en una dispersión acuosa, del 0.02% al 0.05% p/p en función del látex total. Las aminas adecuadas incluyen etanolamina, etilamina, isopropanolamina, etilendiamina y dietilentriamina.
35

El documento GB 2011933 describe un método para preservar el látex de caucho natural de campo (recién extraído) que comprende añadir al látex un surfactante no iónico con un valor del balance hidrofílico-lipofílico de al menos 12, ya sea solo o combinado con pequeñas cantidades de amoníaco. Cuando el surfactante no iónico se utiliza solo, se emplea una cantidad de este, ya sea un derivado etoxilado de un alcohol graso, de un alquilfenol o de una alquilamina de cadena larga, del 0.1% al 3% p/p en función del contenido en goma seca del látex, que corresponde a aproximadamente del 0.03% al 1% de surfactante en función del látex total recién extraído. Cuando se utiliza una cantidad de surfactante combinado con amoníaco de hasta el 0.15% p/p en función del látex total, se utiliza una cantidad de surfactante del 0.1% al 1% p/p en función del contenido en goma seca, que corresponde a aproximadamente del 0.03% al 0.3% p/p de surfactante en función del látex total.
40
45

El documento EP-A-0 624 601 describe un proceso para producir caucho crudo a partir de caucho natural desproteínizado, que comprende coagular partículas gomosas en el látex de caucho natural desproteínizado del siguiente modo: (1) añadiendo un surfactante no iónico con un punto de enturbiamiento de 20 a 100 °C y un peso molecular superior o igual a 300 al látex de caucho natural desproteínizado y calentando el látex hasta una temperatura que no sea inferior al punto de enturbiamiento del surfactante no iónico; o (2) añadiendo un asistente de coagulación seleccionado del grupo que consiste en: (a) un surfactante aniónico, (b) un surfactante anfotérico, (c) un surfactante no iónico, (d) un polímero u oligómero anfotérico o no iónico, y (e) un polímero u oligómero aniónico, al látex de caucho natural desproteínizado; y a continuación aislar las partículas gomosas coaguladas.
50

55 En el documento EP-A-0 630 907, se describe un método para estabilizar un látex de caucho natural desproteínizado, que comprende añadir un estabilizante seleccionado del grupo que consiste en: (a) un surfactante aniónico, (b) un surfactante anfotérico, (c) un surfactante no iónico, (d) un polímero u oligómero anfotérico o no iónico y (e) un polímero u oligómero aniónico. Al añadir el estabilizante, la estabilidad mecánica del látex de caucho natural desproteínizado se puede ver notablemente mejorada.
60

En el documento US-A-6 380 283, se describe un método de tratamiento del látex de caucho natural para reducir el contenido en proteínas antigénicas que incluye el tratamiento enzimático del látex de caucho natural y el uso de un estabilizante químico de un tipo similar al ácido dodecibencenosulfónico ramificado solo o combinado con otros

estabilizantes tales como un ácido graso sulfatado combinado con hidroxipropilmetilcelulosa. También se describe un tratamiento del látex de caucho natural con antioxidantes, tanto solos como combinados, que sirven para permitir la cloración de los productos de látex de caucho natural sin que sufran efectos debilitantes de envejecimiento. El primer antioxidante es del tipo 4,4-(6-*tert*-butil-*m*-cresol) o 4,4-(+)-butiliden-bis(3-metil-6-*tert*-butilfenol), mientras que el segundo antioxidante es del tipo de un fenol polimérico impedido estéricamente o el producto butilado de la reacción entre *p*-cresol y dicitlopentadieno.

El documento US-A-6 462 159 describe un látex de caucho natural desproteínizado catiónico, en el cual las partículas gomosas se cargan positivamente y la concentración de dichas partículas gomosas oscila entre el 40 y el 65% en peso, y en el que la viscosidad a 25 °C de dicho látex es de 200 mPa·s o menos; un método para preparar dicho látex que comprende someterlo a un tratamiento de desproteínización utilizando una enzima proteolítica y un agente desproteínizante constituido por uno o más surfactantes seleccionados entre surfactantes catiónicos y no iónicos, y opcionalmente añadir un aditivo posterior que comprende un surfactante catiónico o no iónico como un componente activo, para permitir de este modo que ambos surfactantes descritos anteriormente coexistan; y un agente de tratamiento utilizado en este.

El documento GB-A-2 405 872 describe un método de plegamiento de una proteína que comprende proporcionar una solución acuosa de una proteína con una conformación no nativa y ponerla en contacto con inulina o un derivado de inulina. En primer lugar, se puede desnaturalizar la proteína poniéndola en contacto con un detergente, un agente caotrópico o reductor, antes de volverla a plegar en presencia de inulina. También se proporcionan métodos para estabilizar o mantener proteínas en una conformación nativa o no nativa, utilizando inulina. La inulina se puede degradar posteriormente, preferentemente mediante digestión con una enzima tal como *exo*- o *endo*-inulinasa. La inulina se derivatiza preferentemente en el esqueleto de polifruktosa con cadenas alquílicas hidrofóbicas; un método a modo de ejemplo utiliza los kits N25 y SP1 de Inutec (RTM) que comprenden una inulina, y también se proporcionan soportes sólidos que comprenden una sustancia capaz de degradar inulinas.

El documento EP-A-0 703 243 describe un proceso para preparar polisacáridos con una o más cadenas laterales hidrofóbicas mediante la preparación de una mezcla de compuesto polisacárido que contiene cadenas hidrofóbicas y de material disolvente, donde dicha mezcla comprende como máximo el 25% en peso de agua, en la cual se disuelve el polisacárido.

Stevens *et al.* (*Biomacromolecules*, American Chemical Society, Vol. 2, N.º 1, 2001, páginas 1-16; XP002390021) proporcionan un artículo de revisión sobre los diferentes tipos de modificación de la inulina (neutra, aniónica, catiónica, así como aplicaciones de liberación lenta y entrecruzada) y describen sus diferencias con relación a la química del almidón y la celulosa. Se destacan las aplicaciones de varios compuestos citados en la bibliografía.

En el documento US-A-3 120 498, se utiliza un éster constituido por un ácido graso o un ácido alquilcarbámico y un disacárido y/o un oligosacárido para estabilizar espumas de látex de caucho natural o sintético. También puede haber rellenos, aceleradores y vulcanizadores. Algunos ésteres específicos son el monolaurato y monomiristato de sacarosa y rafinosa, monopalmítico de sacarosa, ésteres constituidos por ácido dodecil-, etil- o miristilcarbámico y sacarosa, y ésteres constituidos por ácido dodecil o miristilcarbámico y rafinosa.

En el documento US-A-3 645 940, los precipitados húmedos conjuntos de polisacárido-caucho se someten a un trabajo mecánico vigoroso con calentamiento durante la fase crítica de inversión de las partículas gomosas en una matriz de polisacáridos hacia partículas de polisacáridos en una matriz gomosa. Esto proporciona mezclas madres con una dispersión de los polisacáridos en el caucho mejor que la que se ha conseguido previamente, y las cuales proporcionan vulcanizados con unas resistencias y propiedades elásticas muy mejoradas.

En el documento GB-A-0 437 758, un látex de caucho se somete a un proceso de flotación mediante la adición a este de un derivado alquilado hidrosoluble de almidón o de otro polisacárido de reserva alimenticia. Se puede añadir al látex una proporción del almidón alquilado de 3 partes de almidón por 100 partes de la fase acuosa presente. La velocidad del proceso de flotación se puede acelerar restringiendo la cantidad de amoníaco en el látex y calentando.

En el documento JP-A-06 056 906, se describe un agente que contiene, como componentes eficaces, proteasa y al menos un surfactante no iónico seleccionado del grupo que consiste en surfactantes basados en un éster de polioxalquileo, un éster constituido por un ácido graso y un alcohol polihídrico, un éster constituido por un ácido graso y un sacárido, un alquilpoliglicósido y un éter polioxialquilénico de un alcohol polihídrico, preferentemente con una proporción en peso de la proteasa frente al surfactante de (1:1)-(1:200). Se obtiene un caucho natural desproteínizado con una elevada productividad añadiendo el 0.001-10% en peso del agente al látex de caucho natural.

En el documento US-A-5 773 499, se preserva y estabiliza un látex de caucho natural con al menos una sal de un ácido carboxílico hidrosoluble de fórmula R-COO-M⁺, donde R es un radical alquilo o alqueno con una cadena carbonada ramificada y M⁺ es un catión monovalente. Un proceso para preparar la mezcla del látex de caucho

utiliza una sal de un ácido carboxílico hidrosoluble para preservar y estabilizar el látex natural.

Aunque ya se han desarrollado varios métodos para preservar el látex de caucho natural recién extraído a corto y largo plazo, muchos de estos métodos todavía presentan una o más desventajas o inconvenientes tales como, por ejemplo, una concentración elevada de amoníaco, una concentración elevada de bactericida y efectos indeseables provocados por el bactericida remanente en el caucho sobre las propiedades de los artículos de caucho conformados producidos a partir de dicho caucho.

Por consiguiente, todavía se necesitan métodos mejorados, así como métodos alternativos, para preservar el látex de caucho natural, que preferentemente no presenten ni una ni más de una de las desventajas presentes en los métodos de la técnica anterior.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un método alternativo o mejorado para preservar el látex de caucho natural.

Dicho objetivo se consigue en la medida en que el método comprende añadir al látex de caucho natural al menos un sacárido modificado hidrofóbicamente, donde el sacárido modificado hidrofóbicamente es un fructano modificado hidrofóbicamente, un derivado de un hidrolizado de almidón o mezclas de estos, donde el derivado del hidrolizado de almidón tiene la fórmula $[B](-M)_s$, donde

- [B] representa un resto del hidrolizado de almidón con un valor equivalente de dextrosa (ED) que oscila entre 2 y 47,
- (-M) representa un resto hidrofóbico, que sustituye al menos un átomo de hidrógeno de un grupo hidroxilo de [B], donde (-M) se selecciona del grupo que consiste en:

- un radical alquilcarbamoilo de fórmula $R^1-NH-CO-$,
- un radical alquenilcarbamoilo de fórmula $R^2-NH-CO-$,
- un radical alquilcarbonilo de fórmula R^1-CO- ,
- un radical alquenilcarbonilo de fórmula R^2-CO- ,
- un radical alquilo de fórmula R^1- ,
- un radical alquenilo de fórmula R^2- , y
- un radical hidroxialquilo de fórmula R^3- ,

donde:

- R^1 representa un grupo alquilo lineal o ramificado con de 4 a 22 átomos de carbono,
- R^2 representa un grupo alquenilo lineal o ramificado con de 4 a 22 átomos de carbono,
- R^3 representa un grupo hidroxialquilo lineal o ramificado con de 4 a 22 átomos de carbono de fórmula $-CHR'-CHOH-R''$, donde R' es hidrógeno o un radical alquilo lineal o ramificado que contiene de 2 a 20 átomos de carbono; y R'' es un radical alquilo lineal o ramificado que contiene de 2 a 20 átomos de carbono;

- s representa el número de restos hidrofóbicos (-M) unidos a [B], expresado como el índice del grado de sustitución medio (GS medio) por cada unidad de fructosilo y/o glucosilo individual, y oscila entre 0.01 y 2.0.

Una ventaja del método de acuerdo con la invención es que la adición al látex de caucho natural recién extraído de un sacárido modificado hidrofóbicamente, posiblemente combinado con otro conservante, aumenta significativamente la estabilidad físico-química del látex (tanto la estabilidad mecánica como la estabilidad coloidal) y también aumenta la estabilización frente a la putrefacción. Este método para preservar el látex de caucho natural tiene la ventaja de que es un método interesante desde un punto de vista económico que no afecta negativamente al procesado convencional posterior del látex ni a las propiedades de los artículos de caucho conformados producidos a partir del látex estabilizado.

En la presente, "látex de caucho natural" (abreviado "látex CN") se refiere al látex de caucho (recién) extraído de los árboles, particularmente de árboles de *Hevea*, así como al látex CN mezclado no concentrado y al látex CN que se ha concentrado utilizando una técnica convencional, pero que no se ha sometido a un tratamiento de preservación. El látex de caucho natural que se ha sometido a un tratamiento de preservación se denomina en la presente látex de caucho estabilizado o látex de caucho preservado.

En la presente, "preservación" se refiere a la estabilización físico-química del látex de caucho frente a la coagulación de las partículas gomosas coloidales (incluida la estabilización mecánica, es decir, la estabilidad de la dispersión de látex coloidal cuando se somete a fuerzas mecánicas tales como la centrifugación, así como la estabilización coloidal, es decir, la estabilidad de la dispersión de látex coloidal cuando se somete a agentes químicos, tales como ácidos, que reducen la repulsión electrostática y/o la repulsión estérica entre las partículas coloidales), así como a la estabilización frente al crecimiento microbiano y la putrefacción del látex (también denominada estabilización

microbiológica). Esta definición también se aplica al término “estabilización”, que se utiliza en la presente de forma intercambiable con el término “preservación”.

En la presente, “conservante” se refiere a un compuesto o una composición que estabiliza el látex de caucho natural, por ejemplo, aumentando el pH del látex y/o proporcionando efectos biocidas, bactericidas, esporicidas, biostáticos y bacteriostáticos al látex.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, se proporciona un método para preservar el látex de caucho natural que comprende añadir al látex de caucho natural un total del 0.05% al 3%, preferentemente del 0.20% al 1.50% p/p en función de la goma seca de al menos un sacárido modificado hidrofóbicamente, donde el sacárido modificado hidrofóbicamente es un fructano modificado hidrofóbicamente, un derivado de un hidrolizado de almidón de fórmula [B](-M)_s o una mezcla de estos. Las concentraciones del sacárido modificado hidrofóbicamente del método de la invención se indican en la presente como porcentajes en peso en función de la cantidad de goma seca en el látex.

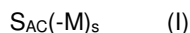
El sacárido modificado hidrofóbicamente adecuado de acuerdo con la presente invención es un fructano modificado hidrofóbicamente, un hidrolizado de almidón modificado hidrofóbicamente de fórmula [B](-M)_s o una mezcla de estos.

Según se utiliza en la presente, el término “fructano” tiene su significado habitual de ser un término genérico que se refiere a un material de tipo carbohidrato que consiste principalmente en uniones fructosil-fructosa con opcionalmente un resto inicial de glucosa. El significado de “fructano” engloba los compuestos más específicos de: inulina, donde las uniones fructosil-fructosa son principalmente de tipo β(2→1), y levana, donde las uniones fructosil-fructosa son principalmente de tipo β(2→6). Tanto las inulinas como las levanas pueden ser lineales o ramificadas.

El sacárido modificado hidrofóbicamente adecuado de acuerdo con la presente invención es preferentemente un carbamato, éster o éter de inulina, respectivamente maltodextrina, preferentemente como se define en las realizaciones que se proporcionan más adelante.

Según se interpreta en la presente, la adición de un sacárido modificado hidrofóbicamente se puede referir a la adición de un compuesto o se puede referir a la adición de una mezcla de varios sacáridos modificados hidrofóbicamente.

El sacárido modificado hidrofóbicamente adecuado de acuerdo con la presente invención puede ser preferentemente un sacárido polimérico sustituido de fórmula (I):



donde

• S_{AC} representa:

- (i) un resto de inulina con un grado de polimerización (GP) que oscila entre 3 y 100, o
- (ii) un resto de un hidrolizado de almidón con un valor equivalente de dextrosa (ED) que oscila entre 2 y 47;

• (-M) representa un resto hidrofóbico, que sustituye al menos un átomo de hidrógeno de un grupo hidroxilo de S_{AC}, donde (-M) se selecciona del grupo que consiste en:

- un radical alquilcarbamoilo de fórmula R¹-NH-CO-,
- un radical alquenilcarbamoilo de fórmula R²-NH-CO-,
- un radical alquilcarbonilo de fórmula R¹-CO-,
- un radical alquenilcarbonilo de fórmula R²-CO-,
- un radical alquilo de fórmula R¹-,
- un radical alquenilo de fórmula R²-, y
- un radical hidroxialquilo de fórmula R³-,

donde:

- R¹ representa un grupo alquilo lineal o ramificado con de 4 a 22 átomos de carbono,
- R² representa un grupo alquenilo lineal o ramificado con de 4 a 22 átomos de carbono,
- R³ representa un grupo hidroxialquilo lineal o ramificado con de 4 a 22 átomos de carbono de fórmula -CHR¹-CHOH-R¹”, donde R¹ es hidrógeno o un radical alquilo lineal o ramificado que contiene de 2 a 20 átomos de carbono; y R¹ es un radical alquilo lineal o ramificado que contiene de 2 a 20 átomos de carbono;

• s representa el número de restos hidrofóbicos (-M) unidos a S_{AC}, expresado como el índice del grado de sustitución medio (GS medio) por cada unidad de fructosilo y/o glucosilo individual, y oscila entre 0.01 y 2.0.

5 En los derivados de inulina y en los derivados del hidrolizado de almidón de fórmula (I), preferentemente el radical R^3 - es un grupo 2-hidroxialquilo que contiene de 4 a 22 átomos de carbono, más preferentemente los radicales R^1 -, R^2 - y R^3 - son, respectivamente, un grupo alquilo, alqueno y 2-hidroxialquilo que contiene de 6 a 22 átomos de carbono, más preferentemente que contiene de 6 a 18 átomos de carbono, aún más preferentemente que contiene de 8 a 18 átomos de carbono. Preferentemente, dichos grupos alquilo, alqueno y 2-hidroxialquilo son grupos lineales.

10 Aquellos sacáridos poliméricos sustituidos de fórmula (I) en los que S_{AC} representa un resto de inulina se pueden formar favorablemente a partir de la inulina sustituyendo dicha inulina con uno o más restos hidrofóbicos (-M).

15 La inulina es muy conocida en la técnica y se refiere a moléculas de sacáridos que consisten en unidades de fructosilo, mayoritariamente enlazadas entre sí mediante enlaces fructosil-fructosilo de tipo $\beta(2\rightarrow1)$ y posiblemente con una unidad de glucosilo terminal. Las moléculas de inulina se representan generalmente con la fórmula GF_m y la fórmula $F_{m'}$, donde G representa una unidad de glucosilo terminal, F una unidad de fructosilo, y m y m' son un número entero que representa el número de unidades F en la molécula de sacárido; m+1, respectivamente m', se refiere al grado de polimerización (GP).

20 El resto de inulina de la fórmula se puede representar en la presente mediante la fórmula $[A]_n$, donde n representa el GP. El resto de inulina procede de inulina con un GP que oscila entre 3 y 100, que puede ser inulina de origen natural, a saber inulina de fuente vegetal o bacteriana, inulina parcialmente hidrolizada de origen vegetal o bacteriano, así como oligofructosa de origen natural y oligofructosa producida mediante síntesis enzimática. El término "procede" se refiere al hecho de que los restos de inulina $[A]_n$ son químicamente diferentes de la inulina como tal, debido a la sustitución de al menos un átomo de hidrógeno de un grupo hidroxilo de la inulina por (-M).
25 Según se interpreta en la presente, la oligofructosa es inulina de fórmula GF_m y/o $F_{m'}$ con un GP que oscila entre 2 y 9.

30 La inulina adecuada de acuerdo con la presente invención puede ser homodispersa o polidispersa y puede ser tanto lineal como ramificada, preferentemente con un grado de ramificación inferior al 25%, así como una mezcla de inulina lineal y ramificada.

35 Los derivados de inulina de fórmula (I) preferidos son los que proceden de la inulina de las endivias, que es una inulina polidispersa con un GP que oscila entre 3 y aproximadamente 70 y con un GP medio que oscila entre 10 y 17. Aún se prefieren más los derivados de fórmula (I) que proceden de la inulina de las endivias, de la cual se han eliminado la mayoría de productos secundarios sacáridos monoméricos y diméricos, así como la mayoría de moléculas de inulina con un GP de 3 a 9, y la cual tiene habitualmente un GP medio que oscila entre 20 y 30, más habitualmente entre 23 y 27.

40 La inulina de calidad comercial, por ejemplo, la disponible de Orafit en Bélgica, también es adecuada para producir los derivados de inulina de fórmula (I).

45 Aquellos sacáridos poliméricos sustituidos de fórmula (I) en los que el resto S_{AC} representa un resto de un hidrolizado de almidón, el cual se puede representar en la presente mediante la fórmula [B], se pueden formar a partir de un hidrolizado de almidón, con un ED de 2 a 47, sustituyéndolo con uno o más restos hidrofóbicos (-M). Los hidrolizados de almidón son muy conocidos en la técnica. Se preparan mediante procesos convencionales, por ejemplo, mediante hidrólisis parcial enzimática o acídica, a partir de varias fuentes de almidón, por ejemplo, maíz, patata, tapioca, arroz, sorgo y trigo, y se encuentran disponibles a partir de proveedores comerciales con varias calidades.

50 Las moléculas de los hidrolizados de almidón tienen poder reductor, debido a la unidad de glucosilo terminal. Cuanto más proceda la hidrólisis de un almidón determinado, más moléculas oligoméricas con una unidad de glucosilo terminal estarán presentes en el hidrolizado y, por lo tanto, mayor será el poder reductor del hidrolizado. El poder reductor se expresa, en función del producto seco, como el equivalente de dextrosa (ED), teniendo la D-glucosa un ED de 100 por definición. El valor ED es una medida del grado de hidrólisis del almidón y, por lo tanto, también es una indicación relativa del peso molecular medio y del grado de polimerización medio de las moléculas de poliglucosa (sacárido) del hidrolizado. Los hidrolizados de almidón se definen normalmente mediante su valor ED y en ocasiones de manera adicional mediante la fuente de almidón y/o el método de producción del hidrolizado. Los hidrolizados de almidón varían desde un producto compuesto esencialmente por glucosa, hasta productos con un ED de 20 o menos (denominados comúnmente maltodextrinas o dextrinas), pasando por productos con un ED mayor de 20 (denominados comúnmente jarabes de glucosa, pero también denominados regularmente maltodextrinas). Los hidrolizados de almidón están compuestos frecuentemente por una mezcla polidispersa de moléculas de poliglucosa lineales o ramificadas, o de cualquier mezcla de estas.

Los hidrolizados de almidón preferidos para preparar el resto del hidrolizado de almidón de los sacáridos

modificados hidrofóbicamente de fórmula (I) anteriores son compuestos de calidad comercial, habitualmente mezclas polidispersas de moléculas de poliglucosa lineales y/o ramificadas, con un ED que oscila entre 2 y 47, preferentemente entre 2 y 30, más preferentemente entre 2 y 19. Dichos hidrolizados de almidón se encuentran disponibles a partir de proveedores comerciales como, por ejemplo, Roquette Frères de Francia.

Tanto los derivados de inulina como los derivados del hidrolizado de almidón de fórmula (I), donde (-M) representa un radical alquilcarbamoilo de fórmula $R^1-NH-CO-$ o un radical alquenilcarbamoilo de fórmula $R^2-NH-CO-$, donde R^1 y R^2 representan un grupo alquilo lineal o ramificado, respectivamente un grupo alquenilo, con de 4 a 22 átomos de carbono, son conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo, en los documentos WO 99/064549 y WO 01/44303. Se pueden preparar de forma convencional por reacción de la inulina, respectivamente un hidrolizado de almidón, con un alquilisocianato o alquenilisocianato de fórmula $R^1-N=C=O$ y $R^2-N=C=O$, respectivamente, donde R^1 y R^2 tienen los significados definidos anteriormente.

Un derivado de inulina de fórmula (I) habitualmente adecuado es, por ejemplo, el laurilcarbamato de inulina, que se puede adquirir como Unitec[®] SP1 (marca registrada) del proveedor comercial Orafit de Bélgica.

Un derivado del hidrolizado de almidón de fórmula (I) habitualmente adecuado es, por ejemplo, un carbamato que procede de un hidrolizado de almidón con un valor ED de 2 a 19, donde el grupo alquilo R^1 del radical alquilcarbamoilo o el grupo alquenilo R^2 del radical alquenilcarbamoilo es un grupo lineal que contiene de 8 a 18 átomos de carbono.

Los derivados de inulina y los derivados del hidrolizado de almidón de fórmula (I), donde (-M) representa un radical alquilcarbonilo de fórmula R^1-CO- o un radical alquenilcarbonilo de fórmula R^2-CO- , donde R^1 y R^2 representan un grupo alquilo lineal o ramificado, respectivamente un grupo alquenilo, con de 4 a 22 átomos de carbono, son conocidos en la técnica y se pueden preparar mediante reacciones de esterificación convencionales, por ejemplo, por reacción de la inulina, respectivamente un hidrolizado de almidón, con un anhídrido de fórmula $R^4-CO-O-CO-R^4$ o $R^4-COO-CO-CH_3$, o un cloruro de ácido de fórmula $R^4-CO-Cl$ (donde R^4 representa, respectivamente, un radical R^1 o R^2 con los significados descritos anteriormente). Dichas reacciones de esterificación, dichos derivados de inulina y dichos derivados del hidrolizado de almidón se describen, por ejemplo, en los documentos EP 0792888, EP 0703243, GB 601374, GB 806935 y JP 3-197409.

Los derivados de inulina y los derivados del hidrolizado de almidón de fórmula (I), donde (-M) representa un radical alquilo de fórmula R^1- , un 2-hidroxi alquilo o un radical alquenilo de fórmula R^2 , siendo R^1 y R^2 como se han definido anteriormente, son conocidos en la técnica. Se pueden preparar mediante reacciones de eterificación o alquilación convencionales, por ejemplo, por reacción, en presencia de una base, de la inulina, respectivamente un hidrolizado de almidón, con un haluro de alquilo de fórmula R^1-X , un haluro de alquenilo de fórmula R^2-X , un sulfato de alquilo de fórmula $R^1-O-SO_2-O-R^1$ o un sulfato de alquenilo de fórmula $R^2-O-SO_2-O-R^2$, donde R^1 y R^2 tienen los significados definidos anteriormente y X representa un anión cloruro, bromuro o yoduro u otro grupo saliente. Dichas reacciones de alquilación, dichos derivados de inulina y dichos derivados del hidrolizado de almidón se describen, por ejemplo, en los documentos GB 601374 y GB 806935.

Los derivados de inulina y los derivados del hidrolizado de almidón de fórmula (I), donde (-M) representa un radical hidroxialquilo, preferentemente un radical 2-hidroxialquilo, de fórmula R^3 (siendo R^3 como se ha definido anteriormente), también son conocidos en la técnica y se pueden preparar de forma convencional, por ejemplo, por reacción de la inulina, respectivamente un hidrolizado de almidón, en presencia de un catalizador alcalino, con un epoxialcano lineal o ramificado, preferentemente un 1,2-epoxialcano que contenga de 4 a 22 átomos de carbono, como se describe, por ejemplo, en los documentos EP 0638589, GB 601374 y US 4585858.

Los restos de sacárido de los derivados de inulina y del hidrolizado de almidón de acuerdo con la fórmula (I) se pueden sustituir con uno o más restos alquilcarbamoilo de fórmula $R^1-NH-CO-$, restos alquenilcarbamoilo de fórmula $R^2-NH-CO-$, restos alquilcarbonilo de fórmula R^1-CO- , restos alquenilcarbonilo de fórmula R^2-CO- , restos alquilo de fórmula R^1- , restos alquenilo de fórmula R^2- , o restos hidroxialquilo de fórmula R^3 (siendo R^1 , R^2 y R^3 como se han definido anteriormente), donde todos los grupos R^1 , respectivamente todos los grupos R^2 y todos los grupos R^3 , pueden ser iguales o diferentes; o con cualquier combinación de estos.

Los valores de "s", es decir, del grado de sustitución medio de los derivados de fórmula (I) pueden oscilar entre 0.01 y 2, y preferentemente oscilan entre 0.02 y 1.0, más preferentemente entre 0.05 y 0.5, aún más preferentemente entre 0.1 y 0.3.

Algunos de los sacáridos modificados hidrofóbicamente de fórmula (I) son conocidos de por sí y están descritos en, por ejemplo, los documentos WO 99/64549, WO 01/44303, WO 03/031043, EP 0792888 y EP 0638589. En la Tabla 1 a continuación se enumeran algunos ejemplos típicos de sacáridos modificados hidrofóbicamente de fórmula (I) adecuados de acuerdo con la presente invención.

Tabla 1: Sacáridos modificados hidrofóbicamente de fórmula (I)

N.º	Ref. de lab.	Resto S _{AC}	Tipo	Resto hidrofóbico		GS medio
				M	R-	
1	MP 79	[A] _n	a	R-NH-CO	CH ₃ (CH ₂) ₇ -	0.02
2	AM 150	[A] _n	a	R-NH-CO	CH ₃ (CH ₂) ₇ -	0.08
3	AM149	[A] _n	a	R-NH-CO	CH ₃ (CH ₂) ₇ -	0.09
4	AM 154	[A] _n	a	R-NH-CO	CH ₃ (CH ₂) ₇ -	0.2
5	AM 238	[A] _n	a	R-NH-CO	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ -	0.07
6	AM 219	[A] _n	a	R-NH-CO	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ -	0.09
7	AM 259	[A] _n	a	R-NH-CO	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ -	0.1
8	MP 28	[A] _n	a	R-NH-CO	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ -	0.1
9	MP 73	[A] _n	a	R-NH-CO	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ -	0.1
10	MP 66b	[A] _n	a	R-NH-CO	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ -	0.12
11	AM 220b	[A] _n	a	R-NH-CO	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ -	0.15
12	AM 82	[A] _n	a	R-NH-CO	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ -	0.21
13	MP 20	[A] _n	a	R-NH-CO	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ -	0.3
14	MP 32	[A] _n	a	R-NH-CO	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ -	0.21
15	MP 78	[A] _n	a	R-NH-CO	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ -	0.023
16	AM 22	[A] _n	a	R-NH-CO	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ -	0.054
17	MP 80	[A] _n	a	R-NH-CO	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ -	0.11
18	AM 244	[A] _n	b	R-NH-CO	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ -	0.3
19	MP 36	[A] _n	a	R-CO	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ -	0.12
20	MP 41	[A] _n	a	R-CO	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ -	0.1
21	MP 40	[A] _n	a	R-CO	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH-(CH ₂) ₇ -	0.05
22	MP 42	[A] _n	a	R-CO	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ -	0.11
23	AM 141	[B]	d	R-NH-CO	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ -	0.05
24	AM 117	[B]	e	R-NH-CO	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ -	0.1
25	PC 17	[B]	c	R-NH-CO	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ -	0.1
26	PC 16	[B]	d	R-NH-CO	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ -	0.18
27	MP 98	[B]	d	R-CO	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ -	0.1
28	AM 70	[A] _n	a	R-NH-CO	CH ₃ (CH ₂) ₇ -	0.11
29	MP 31	[A] _n	a	R-NH-CO	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ -	0.12
30	MP 92B	[A] _n	f	R-NH-CO	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ -	0.19
31	MP 102	[A] _n	f	R-NH-CO	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ -	0.13

Legenda de la Tabla 1a = Inulina, GP medio de 23 (RAFTILINE[®] HP, ORAFTI, Bélgica)b = Inulina, GP mayoritariamente entre 2 y 8, GP medio de aproximadamente 4.5 (RAFTILOSE[®] P95, ORAFTI, Bélgica)

c = Maltodextrina, ED de 2 (Roquette, Francia)

d = Maltodextrina, ED de 28 (Roquette, Francia)

e = Maltodextrina, ED de 47 (Roquette, Francia)

f = Inulina, GP medio de 13 (RAFTILINE[®] ST, ORAFTI, Bélgica)

5 En una realización preferida de la invención, se añade al menos un conservante adicional al látex de caucho natural además del sacárido modificado hidrofóticamente. El conservante adicional puede ser un compuesto ya conocido por ser adecuado como conservante para el látex de caucho natural, y se puede añadir una cantidad de dicho conservante que oscile entre aproximadamente el 0.001% y aproximadamente el 1%, preferentemente entre el 0.05 y el 0.35% p/p en función del látex total. Las concentraciones del conservante adicional en el método de la invención se indican en la presente en función del látex de caucho natural no concentrado. El conservante adicional es preferentemente un compuesto o una mezcla de dos o más compuestos, opcionalmente proporcionados en forma de una composición; preferentemente el conservante adicional se selecciona del grupo que consiste en amoniaco, aminas alifáticas, particularmente aminas alifáticas primarias, alcanolaminas, particularmente alcanolaminas primarias, urea, formaldehído, sulfito de sodio, disulfuros de tetraalquiltiuram, dialquiditiocarbamatos y óxido de zinc. Los conservantes preferidos incluyen amoniaco, etilamina, etildiamina, dietiltriamina, etanolamina, isopropanolamina, urea, disulfuro de tetrametiltiuram (TMTD) y dimetilditiocarbamato de zinc, sodio y amonio, y cualquier mezcla de estos.

15 El método de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo añadiendo al látex de caucho natural, habitualmente al látex de caucho natural recién recogido o al látex de caucho natural recién recogido y mezclado (en la presente, el término "recién" significa en un periodo de 3 horas, preferentemente de 1 hora, desde la recogida), una cantidad según se ha indicado anteriormente de un sacárido modificado hidrofóticamente, por ejemplo, un compuesto de fórmula (I). Preferentemente, de acuerdo con la invención, también se añade una cantidad de un conservante adicional según se ha indicado anteriormente.

Otro objetivo de la invención es proporcionar un látex de caucho natural no concentrado, así como un látex de caucho natural concentrado (crema), que se pueda obtener mediante dicho método de preservación detallado anteriormente.

25 El hecho en sí de añadir el sacárido modificado hidrofóticamente y opcionalmente el conservante adicional se puede llevar a cabo mediante métodos conocidos por los expertos, por ejemplo, añadiéndolos mientras se agita el látex, o agitando posteriormente, para garantizar la homogeneización. Si se añaden tanto un sacárido modificado hidrofóticamente como un conservante adicional, se pueden añadir simultáneamente o uno después del otro, no siendo crítico el orden de adición en la última variante.

35 Preferentemente, la cantidad del sacárido modificado hidrofóticamente utilizada en dicho método oscila entre el 0.25% y el 1.25%, más preferentemente entre el 0.25% y el 1.0% p/p en función de la cantidad total de goma seca, opcionalmente combinada con una cantidad del conservante adicional que oscila entre el 0.001% y el 0.35% p/p en función de la cantidad total de látex, preferentemente entre el 0.01% y el 0.35% p/p, más preferentemente entre el 0.10% y el 0.35%, aún más preferentemente entre el 0.15% y el 0.35% p/p.

40 En otra realización para llevar a cabo el método de la invención, se recoge o se mezcla el látex de caucho que fluye de los cortes de los árboles en un recipiente que ya contiene un sacárido modificado hidrofóticamente y opcionalmente un conservante adicional en medio acuoso, y a continuación la mezcla se agita para garantizar la homogeneización. Si se utilizan de acuerdo con la invención tanto un sacárido modificado hidrofóticamente, tal como un compuesto de fórmula (I), como un conservante adicional, el recipiente puede contener ya un componente de dicha combinación y a continuación se trata posteriormente con la cantidad deseada del segundo componente.

45 En otra variante, el método de acuerdo con la presente invención comprende la adición al látex de caucho natural de dos o más sacáridos modificados hidrofóticamente tales como, por ejemplo, dos o más derivados de fórmula (I), y opcionalmente uno, dos o más conservantes adicionales para estabilizar el látex de caucho natural, sobreentendiendo que la suma de las cantidades de, respectivamente, los sacáridos modificados hidrofóticamente y de los conservantes opcionales adicionales preferentemente respetará las cantidades totales respectivas indicadas anteriormente, que son preferentemente del 0.20% al 1.50% p/p en función de la goma seca y del 0.001% al 0.35% en función del látex total, respectivamente.

55 En otra variante más del método de acuerdo con la invención, el amoniaco del látex de caucho natural o del látex de caucho natural mezclado que se ha estabilizado en primer lugar añadiendo una cantidad de amoniaco como conservante adicional superior o igual al 0.35% p/p en función del látex total se puede eliminar, por ejemplo, utilizando métodos conocidos, como circulando aire sobre la superficie del látex, hasta obtener una concentración de amoniaco inferior o igual al 0.35% p/p, habitualmente del 0.2% p/p, y a continuación tratando el látex con del 0.20% al 1.50% p/p (% p/p en función de la cantidad total de goma seca) de un sacárido modificado hidrofóticamente, opcionalmente en forma sólida (por ejemplo, en forma de un polvo secado por aspersión) o en forma de una suspensión (por ejemplo, en una suspensión en un medio acuoso), con agitación de la mezcla para garantizar la homogeneización.

60 El látex de caucho preservado de la invención presenta una estabilidad satisfactoria, a saber una estabilidad que permite concentrar el látex mediante centrifugación o mediante flotación opcionalmente seguida de centrifugación,

sin que el látex coagule durante estos pasos del procesado. Además, el látex concentrado de acuerdo con la invención permanece estable, sin mostrar signos de coagulación ni de putrefacción, durante almacenamientos prolongados por periodos que pueden ser de hasta 20 semanas o incluso más.

5 Además, la estabilización del látex de caucho natural mediante el método de la presente invención no afecta significativamente de forma negativa al procesado posterior del látex preservado ni del látex preservado concentrado, ni a la calidad ni a las propiedades de los artículos de caucho conformados producidos a partir del látex estabilizado.

10 La preparación de los artículos de caucho conformados a partir de un látex de caucho natural (concentrado) es bien conocida de por sí, y habitualmente implica un paso conocido como vulcanización. También es bien conocido el hecho de que normalmente se añaden al látex otros compuestos además del sacárido modificado hidrofóticamente ya mencionado y del conservante adicional opcional. Dentro del marco de la presente invención, los otros compuestos añadidos al látex además del sacárido modificado hidrofóticamente se denominan aditivos. Algunos de estos aditivos son hidrofóuticos de por sí tales como, por ejemplo, ciertos aceleradores; otros son hidrofílicos. Algunos aditivos se añaden al látex en forma de una emulsión o una dispersión. De este modo, la invención también se refiere a un método donde se añade al menos una dispersión acuosa de un aditivo al látex de caucho natural. En este método, dicha dispersión contiene al menos un sacárido modificado hidrofóticamente. Una ventaja de este método es que el aditivo, el cual es preferentemente una sustancia hidrofóutica, se añade al látex de caucho natural de forma muy eficaz, lo que contribuye a obtener una disponibilidad rápida para un uso adicional tal como una reacción química deseada; a su vez, esto puede proporcionar unas propiedades mejoradas del producto final de caucho natural conformado. El sacárido modificado hidrofóticamente adecuado para ser utilizado en este método de acuerdo con la invención puede ser diferente de los descritos anteriormente para preservar el látex de caucho natural, pero preferentemente es el mismo. De acuerdo con la invención, la dispersión que se va a añadir al látex puede contener un aditivo, pero también puede contener más de un aditivo; además, de acuerdo con la invención, es posible añadir más de una dispersión de uno o más aditivos, donde una o más de las dispersiones, o todas ellas, contienen un sacárido modificado hidrofóticamente.

30 En una realización particularmente preferida, el aditivo que se va a añadir al látex de caucho natural es un acelerador, el cual se dispersa en una fase acuosa para formar una dispersión, donde se añade una cantidad de un sacárido modificado hidrofóticamente, preferentemente de fórmula (I), que varía entre el 0.1% p/p y el 20% p/p en función de la dispersión total. Preferentemente, el acelerador es hidrofóutico. Un ejemplo preferido de acelerador es el dibutilditiocarbamato de zinc (ZDBC); sin embargo, otros aceleradores u otros aditivos, preferentemente hidrofóuticos, para su uso en el látex de caucho natural también son adecuados en el método de la invención.

35 No es obligatorio que el método de adición de un aditivo al látex de caucho natural de acuerdo con la invención se combine con el método de preservación de un látex de caucho natural de acuerdo con la invención; sin embargo, puede resultar beneficioso.

40 La invención tiene como objetivo adicional proporcionar productos de caucho natural conformados. Este objetivo adicional se consigue en la medida en que un látex de caucho natural, posiblemente concentrado, se combina con aditivos tales como los aceleradores, donde al menos uno de dichos aditivos puede estar en forma de una dispersión acuosa. A continuación, el látex se vulcaniza y posteriormente se conforma para obtener una forma deseada; los pasos de vulcanización y posterior conformado para obtener la forma deseada se pueden llevar a cabo de acuerdo con prácticas conocidas. De acuerdo con la invención, un sacárido modificado hidrofóticamente se utiliza para preservar el látex natural (concentrado) y/o forma parte de dicha dispersión acuosa que contiene el aditivo. Como consecuencia, el producto de caucho natural conformado de la invención, que puede ser, por ejemplo, un guante, comprende un sacárido modificado hidrofóticamente.

50 La invención se ilustra con los siguientes ejemplos y no está limitada por ellos.

Ejemplos

Ejemplo 1

55 La estabilidad mecánica del látex de caucho natural tratado mediante el método de la invención se evalúa de acuerdo con el procedimiento de la ISO 35, sometiendo la cantidad necesaria de la mezcla de látex estabilizado con el 0.2% p/p de amoníaco en función del látex total y con una cantidad del 0.25% al 1.0% p/p de Inutec® SP1 (marca registrada de Orafi, Bélgica, para el laurilcarbamato de inulina) en función de la goma seca a fuerzas centrífugas y midiendo el tiempo durante el cual la dispersión permanece estable (que se indica como el tiempo de estabilidad mecánica (TEM) y se expresa en segundos). La primera aparición de flóculos indica el punto final de la estabilidad. Los resultados se muestran en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2: Estabilidad mecánica del látex de caucho preservado

Látex LA ⁽¹⁾ + % p/p de SP1 ⁽²⁾	Tiempo de almacenamiento (semanas)				
	2	4	6	8	16
	Tiempo de estabilidad mecánica (TEM) (en segundos) ⁽³⁾				
LA + 0.00*	1350	1500	1591	1604	1453
LA + 0.25	2020	2018	1862	1941	1670
LA + 0.50	2133	2317	2189	2276	1723
LA + 0.75	2850	2849	2850	2865	1998
LA + 1.0	3600	3600	3600	3600	2480

Leyenda de la Tabla 2

(1) Látex LA: látex de caucho natural tratado con el 0.2% p/p de amoniaco

(2) SP1: Inutec[®] SP1 (marca registrada de Orafti, Bélgica, para el laurilcarbamato de inulina); % p/p en función de la goma seca

(3) TEM en segundos a 14 000 rpm en una centrifuga de acuerdo con la ISO 35

*: Experimento comparativo

5 En la Tabla 2 se puede observar fácilmente que la presencia de SP1 en el látex LA provoca un aumento significativo del TEM.

10 Ejemplo 2

Como se ha indicado anteriormente, la infección microbiana del látex de caucho natural provoca la formación de compuestos ácidos, particularmente ácidos grasos volátiles (AGV), y un aumento de los AGV en el látex indica de este modo una disminución de la estabilidad coloidal de la dispersión de látex.

15 Para evaluar la estabilidad coloidal del látex de caucho, en la técnica se utiliza un ensayo de acuerdo con el cual se determina la evolución de la concentración de los ácidos grasos volátiles (que se expresa como el índice de ácidos grasos volátiles (índice de AGV)) en un látex de caucho en función del tiempo. El índice de AGV se define como el número en gramos de hidróxido de potasio equivalente a los aniones presentes como sales de ácidos volátiles-vapor en una cantidad de látex que contiene 100 g de sólidos totales. Cuanto menor sea el índice de AGV, más estable será la dispersión.

20 En el Ejemplo 2, se evalúa la estabilidad coloidal del látex de caucho natural estabilizado mediante el método de la invención de acuerdo con el procedimiento de la ISO 506, mediante la evaluación, en la cantidad necesaria de látex estabilizado con el 0.2% p/p de amoniaco en función del látex total y con una cantidad que oscila entre el 0.25% y el 25 1.0% p/p de Inutec[®] SP1 (marca registrada de Orafti, Bélgica, para el laurilcarbamato de inulina) en función de la goma seca, de la evolución del índice de AGV en función del tiempo y de la concentración del sacárido modificado hidrofóbicamente de fórmula (I). Los resultados se indican en la Tabla 3 a continuación.

30

35

40

Tabla 3: Estabilidad coloidal del látex de caucho preservado

Látex LA ⁽¹⁾ + % p/p de SP1 ⁽²⁾	Tiempo de almacenamiento (semanas)				
	2	4	6	8	16
	Índice de ácidos grasos volátiles (índice de AGV) ⁽³⁾				
LA + 0.00*	0.058	0.058	0.070	0.085	0.140
LA + 0.25	0.057	0.063	0.071	0.083	0.110
LA + 0.50	0.057	0.065	0.076	0.091	0.118
LA + 0.75	0.062	0.065	0.080	0.100	0.124
LA + 1.0	0.065	0.075	0.075	0.088	0.126

Leyenda de la Tabla 3

(1) Látex LA: látex de caucho natural tratado con el 0.2% p/p de amoníaco

(2) SP1: Inutec[®] SP1 (marca registrada de Orafiti, Bélgica, para el laurilcarbamato de inulina); % p/p en función de la goma seca

(3) Índice de AGV de acuerdo con el procedimiento de la ISO 506

*: Experimento comparativo

5 La Tabla 3 demuestra que la presencia de SP1 no provoca ningún aumento significativo del índice de AGV en comparación con el látex sin SP1, lo que indica que la presencia del sacárido modificado hidrofóticamente no provoca la aceleración de ninguna infección microbiana.

10 Ejemplo 3

En una serie de ensayos separados posteriores, se evaluaron los efectos sobre la estabilidad mecánica y la estabilidad coloidal de tres sacáridos modificados hidrofóticamente adicionales en el látex de caucho natural. Los tres compuestos adicionales fueron los compuestos #12, 17 y 25, según se identificaron en la Tabla 1 anteriormente.

15 Los métodos de los ensayos fueron los mismos que en los Ejemplos 1 y 2; de este modo, también en esta ocasión los parámetros que se determinaron fueron el TEM y el índice de AGV. También se evaluó conjuntamente, como en los Ejemplos 1 y 2, un látex de control que no estaba de acuerdo con la invención; el látex de control también fue en este caso un látex con un bajo contenido en amoníaco (LA) tratado con el 0.2% de amoníaco. Se añadieron dos porcentajes en peso diferentes de los tres sacáridos modificados hidrofóticamente adicionales: el 0.5 o el 0.75%.

20 Los resultados se muestran en las tablas a continuación.

Tabla 4: Estabilidad coloidal

Composición del látex	Índice de AGV				
	Inicial	Después de ... mes(es)			
		1	2	3	4
LA + 0.00*	0.037	0.041	0.053	0.054	0.057
LA + #12 (0.50%)	0.037	0.037	0.040	0.052	0.049
LA + #17 (0.50%)	0.037	0.037	0.037	0.043	0.055
LA + #25 (0.50%)	0.037	0.033	0.041	0.049	0.052

*: Experimento comparativo

25

Tabla 5: Estabilidad coloidal

Composición del látex	Índice de AGV				
	Inicial	Después de ... mes(es)			
		1	2	3	4
LA + 0.00*	0.037	0.041	0.053	0.054	0.057
LA + #12 (0.75%)	0.037	0.030	0.044	0.048	0.047
LA + #17 (0.75%)	0.037	0.033	0.040	0.049	0.054
LA + #25 (0.75%)	0.037	0.039	0.040	0.049	0.059
*: Experimento comparativo					

5

Tabla 6: Estabilidad mecánica [0.50%]

Composición del látex	TEM				
	Inicial	Después de ... mes(es)			
		1	2	3	4
LA + 0.00*	1469	1026	1098	1326	1566
LA + #12 (0.50%)	1469	1494	1644	1734	1872
LA + #17 (0.50%)	1469	1644	1812	1968	1818
LA + #25 (0.50%)	1469	1638	1836	2100	2418
*: Experimento comparativo					

10

Tabla 7: Estabilidad mecánica

Composición del látex	TEM				
	Inicial	Después de ... mes(es)			
		1	2	3	4
LA + 0.00*	1469	1026	1098	1326	1566
LA + #12 (0.75%)	1469	1709	1940	2100	1992
LA + #17 (0.75%)	1469	1668	2299	2522	2555
LA + #25 (0.75%)	1469	1878	2303	2284	2406
*: Experimento comparativo					

Los resultados en las Tablas 4, 5, 6, y 7 muestran claramente la estabilidad superior del látex de acuerdo con la invención en comparación con el látex LA.

Ejemplo 4

En el Ejemplo 4, se investigan las propiedades de un producto de caucho natural conformado en función de la adición de varias formas de una dispersión del acelerador ZDBC, añadido a un látex con un elevado contenido en amoníaco (HA). La composición global del caucho se muestra en la Tabla 8; las varias formas en que se proporciona el acelerador ZDBC se muestran en la Tabla 9.

25

Tabla 8: Composición global

<i>Compuesto (% p/p de la dispersión acuosa)</i>	<i>Peso seco (g)</i>	<i>Peso real (g)</i>
Látex HA (60%)	100	167
Laurato de potasio (20%)	0.2	1
Hidróxido de potasio (10%)	0.3	3
Azufre (50%)	0.7	1.4
ZDBC (50%)	0.75	1.5
ZnO (50%)	0.25	0.5
Wingstay L ⁽¹⁾ (50%)	0.25	0.5
⁽¹⁾ Wingstay L es un antioxidante (producto de la reacción del <i>para</i> -cresol y el dicitopentadieno).		

5 Según se muestra en la Tabla 8, el acelerador ZDBC se añadió en forma de un sistema acuoso al 50% p/p. Esto se llevó a cabo en tres formulaciones diferentes. Las tres formulaciones se muestran a continuación en la Tabla 9. Todas las formulaciones se prepararon en un molino con cilindro giratorio utilizando el método del molino de bolas. Las bolas constaban de una mezcla de bolas con un diámetro de 0.5, 0.75 y 1 pulgada. La duración de la molienda fue de 48 horas; la velocidad de rotación fue de 70 rpm.

Tabla 9: Formulaciones utilizadas para preparar la dispersión de ZDBC

<i>Agente químico</i>	<i>Formulación</i>		
	<i>1*</i>	<i>2*</i>	<i>3</i>
	<i>Cantidad añadida (g)</i>		
ZDBC	50	50	50
Anchoid ⁽¹⁾	2	1	1
Caseinato de amonio #	-	10	-
INUTEC SP1 #	-	-	10
Agua	48	39	39
Total	100	100	100
<u>Leyenda de la Tabla 9:</u>			
⁽¹⁾ Anchoid es un producto de condensación del ácido naftalen-2-sulfónico y el formaldehído			
* Experimento comparativo			
# 10% p/p en agua			

15 Se evaluaron las velocidades de sedimentación de las tres formulaciones de ZDBC; esto se llevó a cabo vertiendo cuidadosamente 100 ml de la dispersión en un cilindro volumétrico y, a continuación, evaluando la reducción del volumen de la superficie superior de la dispersión en función del tiempo durante 5 días. A continuación, se representó la gráfica de la reducción del volumen en función del tiempo y la pendiente se consideró como la velocidad de sedimentación de la dispersión. Las velocidades de sedimentación obtenidas fueron de 1.49 para la formulación 1, 0.41 para la formulación 2 y 0.50 para la formulación 3. Esto confirmó la acción estabilizante de Inutec SP1 en la formulación de acuerdo con la invención.

25 Las composiciones de látex HA se convirtieron en películas de caucho. Se evaluaron ciertas propiedades de estas películas, como se detalla a continuación en la Tabla 10. El curado mencionado en la Tabla 10 se llevó a cabo a 70 °C durante 7 días.

Tabla 10: Propiedades de las películas de caucho

<i>Formulación</i>	<i>1*</i>	<i>2*</i>	<i>3</i>
Módulo M700 antes del curado	10416	10080	11391
Módulo M700 después del curado	4409	4159	4545
Elongación en el punto de rotura antes del curado (%)	852	854	844
Elongación en el punto de rotura después del curado (%)	970	950	950
Resistencia a la rotura antes del curado (N/mm)	14.81	18.42	21.44
Resistencia a la rotura después del curado (N/mm)	7.40	7.17	8.18
* Experimento comparativo			

- 5 La Tabla 10 muestra claramente que la película de acuerdo con la invención tiene una resistencia a la rotura mejorada en comparación con las películas conocidas y que se consigue esta mejora sin que se deteriore el módulo o la elongación en el punto de rotura.
- 10 En este Ejemplo 4, se utilizó una realización de la presente invención en la cual el sacárido modificado hidrofóticamente estaba contenido en la dispersión que contenía un aditivo que se añadió al látex de caucho natural pero que no se añadió de otra manera, por ejemplo, para preservar el látex. Sin embargo, es bastante posible, de acuerdo con la invención, alterar esta realización añadiendo también un sacárido modificado hidrofóticamente al látex, por ejemplo, poco después de obtener el látex y con el objetivo de preservarlo.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para preservar el látex de caucho natural, que comprende añadir al látex de caucho natural al menos un sacárido modificado hidrofóbicamente, donde el sacárido modificado hidrofóbicamente es un fructano modificado hidrofóbicamente, un derivado de un hidrolizado de almidón o mezclas de estos, donde el derivado del hidrolizado de almidón tiene la fórmula $[B](-M)_s$, donde
- 10 • [B] representa un resto del hidrolizado de almidón con un valor equivalente de dextrosa (ED) que oscila entre 2 y 47,
 • (-M) representa un resto hidrofóbico, que sustituye al menos un átomo de hidrógeno de un grupo hidroxilo de [B], donde (-M) se selecciona del grupo que consiste en:
- 15 - un radical alquilcarbamoilo de fórmula $R^1-NH-CO-$,
 - un radical alquenilcarbamoilo de fórmula $R^2-NH-CO-$,
 - un radical alquilcarbonilo de fórmula R^1-CO- ,
 - un radical alquenilcarbonilo de fórmula R^2-CO- ,
 - un radical alquilo de fórmula R^1- ,
 - un radical alqueno de fórmula R^2- , y
 20 - un radical hidroxialquilo de fórmula R^3- ,
 donde:
 - R^1 representa un grupo alquilo lineal o ramificado con de 4 a 22 átomos de carbono,
 - R^2 representa un grupo alqueno lineal o ramificado con de 4 a 22 átomos de carbono,
 - R^3 representa un grupo hidroxialquilo lineal o ramificado con de 4 a 22 átomos de carbono de fórmula -
 25 $CHR^1-CHOH-R''$, donde R^1 es hidrógeno o un radical alquilo lineal o ramificado que contiene de 2 a 20 átomos de carbono; y R'' es un radical alquilo lineal o ramificado que contiene de 2 a 20 átomos de carbono;
- 30 • s representa el número de restos hidrofóbicos (-M) unidos a [B], expresado como el índice del grado de sustitución medio (GS medio) por cada unidad individual de fructosilo y/o glucosilo, y oscila entre 0.01 y 2.0.
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, donde el fructano modificado hidrofóbicamente tiene la fórmula $[A]_n(-M)_s$, donde
- 35 • $[A]_n$ representa un resto de inulina con un grado de polimerización (GP) que oscila entre 3 y 100,
 • (-M) representa un resto hidrofóbico, que sustituye al menos un átomo de hidrógeno de un grupo hidroxilo de $[A]_n$, donde (-M) se selecciona del grupo que consiste en:
- 40 - un radical alquilcarbamoilo de fórmula $R^1-NH-CO-$,
 - un radical alquenilcarbamoilo de fórmula $R^2-NH-CO-$,
 - un radical alquilcarbonilo de fórmula R^1-CO- ,
 - un radical alquenilcarbonilo de fórmula R^2-CO- ,
 - un radical alquilo de fórmula R^1- ,
 - un radical alqueno de fórmula R^2- , y
 45 - un radical hidroxialquilo de fórmula R^3- ,
 donde:
 - R^1 representa un grupo alquilo lineal o ramificado con de 4 a 22 átomos de carbono,
 - R^2 representa un grupo alqueno lineal o ramificado con de 4 a 22 átomos de carbono,
 - R^3 representa un grupo hidroxialquilo lineal o ramificado con de 4 a 22 átomos de carbono de fórmula -
 50 $CHR^1-CHOH-R''$, donde R^1 es hidrógeno o un radical alquilo lineal o ramificado que contiene de 2 a 20 átomos de carbono; y R'' es un radical alquilo lineal o ramificado que contiene de 2 a 20 átomos de carbono;
- 55 • s representa el número de restos hidrofóbicos (-M) unidos a $[A]_n$, expresado como el índice del grado de sustitución medio (GS medio) por cada unidad individual de fructosilo y/o glucosilo, y oscila entre 0.01 y 2.0.
3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, donde se añade además al menos un conservante adicional al látex de caucho natural.
- 60 4. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde se añade al menos una dispersión acuosa de un aditivo al látex de caucho natural, donde dicha dispersión contiene al menos un sacárido modificado hidrofóbicamente.
5. Un método de acuerdo con la reivindicación 4, donde dicho sacárido modificado hidrofóbicamente contenido en

la dispersión acuosa es un fructano modificado hidrofóbicamente, un hidrolizado de almidón modificado hidrofóbicamente o una mezcla de estos, y donde la dispersión acuosa es una dispersión de una sustancia hidrofóbica.

- 5 6. Un método de acuerdo con la reivindicación 4, donde la dispersión acuosa de una sustancia hidrofóbica contiene dibutilditiocarbamato de zinc (ZDBC).
7. Un látex de caucho natural, que **se caracteriza por que** contiene un fructano modificado hidrofóbicamente, un derivado de un hidrolizado de almidón de acuerdo con la fórmula [B](-M)_s o mezclas de estos, donde la fórmula [B](-M)_s tiene el mismo significado que en la reivindicación 1.
- 10
8. Un producto de caucho natural vulcanizado, que **se caracteriza por que** contiene un fructano modificado hidrofóbicamente, un derivado de un hidrolizado de almidón de acuerdo con la fórmula [B](-M)_s o mezclas de estos, donde la fórmula [B](-M)_s tiene el mismo significado que en la reivindicación 1.
- 15