



L. 1/959.

CLASE 34.

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar Patente de Invención en España

por

" Procedimiento de vulcanización del caucho "

a nombre de

Societá Italiana Pirélli

domiciliada en

M I L A N O - I t a l i a

-----

El problema del aceleramiento de la vulcanización del caucho, ha progresado considerablemente durante estos últimos años, habiendo sido reconocidas numerosas sustancias como capaces de acelerar la vulcanización del caucho. Entre estas sustancias se observan en primer término los cuerpos inorgánicos básicos, como la cal, la magnesia, el óxido de plomo, la sosa, la potasa cáustica y demás. Y además las bases orgánicas amínicas, como la dimetilamina, la piperidina, la anilina, y otras muchas. Por último, los cuerpos azoa-



dos o que no contengan azufre, o sean capaces de dar substancia sulfuradas reaccionadas con el azufre libre durante la misma vulcanización. Todos estos últimos cuerpos, que son especialmente ditioácidos o sus disulfuros obran energicamente solamente en presencia del óxido de zinc.

Actualmente hemos hallado una nueva categoría de acelerantes bastante eficaces que obran también en ausencia del óxido de zinc o de otros óxidos metálicos; nadie había advertido aún la acción acelerante de estas substancias aunque son bastante comunes, y los hechos conocidos hasta ahora no permitían entreverlo. Estos nuevos acelerantes son las sales alcalinas, y en particular las sales potásicas de los ácidos orgánicos. Desde este punto de vista existe una enorme diferencia entre las sales de potasio y las sales de sodio, pues las últimas, si bien tiene una acción apreciable como acelerantes son bastante menos eficaces.

Entre los compuestos del sodio y del potasio han sido propuestos los hidratos, porque obran naturalmente por su carácter básico. Por esto el Sr. D. F. Twiss y la Dunlop Rubber Co. han patentado el empleo de los hidratos sódicos y potásicos disueltos en glicerina (Patente inglesa n°110.059 de 1916) o en los fenoles o alcoholes (Patente inglesa n°125.696). Mas tarde el Sr B. D. Porritt y la North British Rubber & Co han patentado el empleo de compuestos sódicos o de otros metales de los derivados oxidrilicos aromáticos como el fenol y substancias análogas. (Patente inglesa n° 129. 798 de 1929).

En todo caso es bien notorio que las propiedades ácidas del fenol, y tanto más de sus homólogos, son mínimas, de tal suerte que el fenol tiene una constante disociación  $K$  igual aproximadamente a  $1.10^{-10}$ , los fenatos alcalinos no tienen un carácter salino propiamente dicho y, como es notorio, son por todo extremos inestable y dan las bases relativas con una gran facilidad. De aquí puede deducirse, pues, que el empleo de los fenatos alcalinos no es otra cosa que un artificio para introducir en el caucho los álcalis en una forma más cómoda que los hidratos causticos. Y nadie



habia observado hasta ahora la diferencia entre las sales de potasio y las de sodio que nosotros hemos descubierto.

Hemos llegado a este descubrimiento de la manera siguiente: a consecuencia de una serie de investigaciones realizadas en nuestro laboratorio sobre la naturaleza del acelerante natural que se forma en los cauchos madurados (comunmente llamados slabs), hemos descubierto en estos últimos la presencia del ácido fenilacético.

Ulteriores investigaciones confirmaron hallarse presente en forma de sal potásica y que a esta última es debida, por lo menos en una parte considerable, la extraordinaria velocidad de vulcanización de estos cauchos.

A consecuencia de estas observaciones ensayamos las sales potásicas y sódicas de los ácidos: acético, butírico, valerianico, palmitico, esteárico, succínico, benzoico, así como tambien de ácido fenilacético preparado en nuestro laboratorio. Todos estos ácidos contienen el grupo carboxílico COOH es decir las características de los verdaderos ácidos orgánicos. Los tres primeros de estos ácidos tienen constante de disociación que varían entre 1.5 y 1.8 por  $10^{-5}$  y los tres últimos entre 5 y  $7 \times 10^{-5}$ . Son, pues, ácidos bastante fuertes y de 100.000 a 700.000 veces más energicos que el fénol. Sus sales son perfectamente estables y neutras.

Las sales potásicas y sódicas fueron, por ejemplo, ensayadas en la siguiente mezcla: caucho 100 partes, azufre 8 partes, acelerante 3 partes.

El resultado de las numerosas pruebas ha sido que las sales de potasio son todas acelerantes bastante energicos y algunas en un grado extraordinario.

Las sales de los ácidos de la serie grasa monobásica son las más eficaces de todas, siendo las menos el benzoato y el succinato; el fenilacetato se aproxima a las sales y a los ácidos grasos.

Las sales sódicas son mucho menos eficaces que sus correspondientes potásicas; y hasta alguna de ellas tan débiles que no pue-



den presentar interes practico alguno; sin embargo, las sales de los ácidos grasos son acelerantes tambien apreciables.

Otra serie de pruebas realizadas con las sales potásicas agregadas no a partes iguales de su peso sino en cantidades proporcionales a su peso equivalente, es decir a una cantidad igual de potasio, han confirmado lo que acabamos de exponer.

Hemos querido borrar la sospecha de que la actividad observada sea debida a la acción básica de la potasa empleada en la preparación de las sales y que haya quedado libre por hidrolisis o que permanezca excedente.

Ante todo fué preciso realizar el experimento con sales muy puras preparadas con soluciones de potasa caustica en el alcohol absoluto y por ácidos anhídricos puros y con sales preparadas con productos comerciales, y se halló que la acción acelerante era mucho mayor para las sales puras que para los preparados técnicos. Por último, se hizo una prueba directa comparando la acción de las sales puras con las de una cantidad equivalente de hidrato potásico y de carbonato potásico. El resultado fué que en casi todas estas sales (por ejemplo en todas las de los ácidos de la serie grasa) la acción acelerante es notablemente superior a la de la cantidad correspondiente que contienen de potasa; En algunos casos la sal se vulcaniza en un espacio de tiempo cuatro veces más corto que el hidrato.

El carbonato tiene una acción inferior a la de casi todos los compuestos potásicos que han sido ya ensayados. Está, pues indiscutiblemente probado que se trata de una acción especificada de las sales del potasio. Asimismo, algunas sales orgánicas del rubidio han sido ensayadas, como el acetato y el valerianato, y se ha encontrado que son acelerantes muy fuertes, aun más energicos que las correspondientes sales de potasio. Se trata, (pues de una acción especifica de las sales y de los metales alcalinos y en particular de los que tienen un peso atómico superior al sodio, acción creciente con el aumento del peso atómico.





5.- Un procedimiento para acelerar la vulcanización del caucho por medio de la adición de las sales de potasio de los ácidos monocarbosilicos.

6.- Un procedimiento para acelerar la vulcanización del caucho por medio de la adición de las sales de potasio de los ácidos grasos.

7.- Un procedimiento para acelerar la vulcanización del caucho por medio de la adición de sales de potasio y de ácidos orgánicos, que tengan una constante disociación superior a  $1 \times 10^{-5}$ .

8.- Un procedimiento para acelerar la vulcanización del caucho por medio de la adición de acetato potásico neutro.

9.- Un procedimiento para acelerar la vulcanización del caucho por medio de la adición del butirato potásico.

10.- Un procedimiento para acelerar la vulcanización del caucho por medio de la adición del valerianato potásico.

11.- Un procedimiento para acelerar la vulcanización del caucho por medio de la adición de palmitato potásico.

12.- Un procedimiento para la aceleración del caucho por medio de la adición de estearato potásico.

13.- Un procedimiento para acelerar la vulcanización del caucho por medio de la adición de oleato potásico.

14.- Un procedimiento para la aceleración del caucho por medio de la adición de fenilacetato potásico.

15.- Un procedimiento para acelerar la vulcanización del caucho por medio de la adición de sales de potasio de ácidos orgánicos en presencia del óxido de zinc.

16.- Un procedimiento para acelerar la vulcanización del caucho por medio de la adición de sales de rubidio.

17.- "Procedimiento de vulcanización del caucho", todo tal y conforme se describe en la presente memoria.

Madrid 23 de Febrero de 1927.

P. A.

