

Memoria descriptiva que se acompaña á la Solicitud de Patente de Invención por VEINTE años á favor de la razón social I. G. F a r b e n i n d u s t r i e A k t i e n g e s e l l s c h a f t residente en Frankfurt a.M. (Alemania), por "Un procedimiento para la fabricación de sustancias y masas artificiales de todas clases", presentada en el Ministerio de Economía Nacional.

Es sabido que calentando fuertemente caucho natural en disolución solo se obtienen productos de transformación del mismo que se designan como ciclocaucho. Estos productos de transformación no tienen ya propiedades análogas á las del caucho, sino que son cuerpos á modo de resinas hasta oleaginosos, que se disuelven en muchos disolventes. Hasta el presente estos productos no han tenido ninguna aplicación industrial.

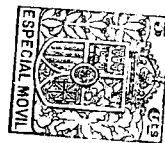
Ahora bien, se ha descubierto que para muchas aplicaciones industriales pueden obtenerse masas y sustancias preciosas, como bloques, placas, películas, hilos, cubiertas, piezas modeladas y similares, cuando los productos de polimerización ó sus grados precedentes que pueden obtenerse del butadieno ó de aquellos hidrocarburos butadiénicos que están sustituidos por radicales de hidrocarburo en la posición 1 ó 1.4 del radical butadieno, se calientan á presión ordinaria ó aumentada en presencia ó ausencia de otras sustancias. Así, por ejemplo calentando caucho de butadieno á elevadas temperaturas con ó sin disolvente, se obtienen productos sólidos que presentan un caracter análogo al de la bakelita. Los productos calentados en condiciones enérgicas ó durante largo tiempo son en general insolubles en todos los disolventes usuales, muy resistentes á la fractura y al desgarré y de una dureza considerable. Son extraordinariamente resistentes á los agentes químicos y también casi insensibles á los aumentos de temperatura. Su conductibilidad eléctrica es muy pequeña, de manera que constitu-



yen un excelente material aislador, Como se los puede obtener facilmente en estado incoloro y transparente ó translucido, se prestan muy bien para la fabricación de sustancias y masas artificiales de cualquier clase.

Con auxilio de los productos descritos pueden también producirse capas de todas clases sobre cualesquiera bases sólidas, aplicando los productos coloreados ó no ó sus grados precedentes con preferencia disueltos, sobre los objetos que se han de recubrir y calentando luego estos. El caldeo puede efectuarse en presencia de gases inertes ó que contengan oxígeno, fijándose este en ciertas circunstancias.

La transformación de los indicados productos de polimerización ó sus grados precedentes puede también realizarse calentando y sirviéndose de depresión ó sobrepresión, pudiendo utilizar aquí también aceleradores, por ejemplo combinaciones halogénicas inorgánicas, ácidos, bases y similares, aunque muchas veces es también preferible agregar medios que impidan la oxidación. Como medios para impedir la oxidación convienen aquellas sustancias que se emplean también en la fabricación del caucho para el mismo objeto, como la aldol- α -naftilamina, etilidemanilina ú otros productos de condensación de aldeidos y aminas; también se prestan para estas aplicaciones las bases, como difenilguanidina, y también las que tienen radicales no saturados, como tributenilamina, dibutenilbutilamina y otras análogas, lo mismo que sus derivados y sales; además los mercaptobenzotiazoles y sus combinaciones á modo de sales con las aminas. Pueden también emplearse combinaciones oxigenadas como timol, β -dinaftol y otras análogas. En especial convienen estos aditamentos para la fabricación de sedas y film inalterables á la luz. En la preparación de los materiales de partida, como de las indicadas sustancias artificiales, pueden también emplearse disolventes y otros aditamentos y sustancias de relleno. El material de partida puede también someterse á una purificación, no siendo necesario partir del caucho butadiénico ya polimerizado y similares, sino antes pueden emplearse, como sustancias de partida productos más



bajos de la polimerización, los cuales pueden obtenerse, por ejemplo, cortando prematuramente la polimerización del butadieno y similares. Los productos obtenidos por calefacción enérgica tienen las buenas propiedades de la ebonita ó caucho endurecido. Se puede, por tanto, fabricar una especie de ebonita sin servirse de azufre, lo que es de mucha importancia para las aplicaciones, como aisladores. Calentando á temperaturas no muy altas ó durante tiempo menos prolongado se pueden obtener productos que sean menos duros y menos insolubles que los productos arriba explicados.

Ejemplo 1.

Un producto obtenido del butadieno por polimerización en presencia de sodio se calienta á 250-300° al abrigo del aire. Se obtiene primero un producto plástico que calentado largo tiempo se torna perfectamente duro y sólido. El producto definitivo es incoloro y transparente como el agua y puede cortarse facilmente en placas delgadas para sustituir por ejemplo al vidrio de ventanas y similares, Si en la fabricación del producto se emplean medios reblandecedores, entonces del producto definitivo pueden cortarse también hojas. Como medios reblandecedores pueden utilizarse entre otros, también otras clases de caucho, especialmente aquellas que al calentarse á temperaturas elevadas no se endurecen, sino que se ablandan, como el caucho natural ó de isopreno.

Ejemplo 2.

100 partes del producto descrito en el ejemplo 1 se calientan durante 15 á 20 horas á 250-300°C juntamente con 300 partes de ciclohexano al abrigo del aire. Después de este tratamiento, el contenido del autoclave se compone de un cuerpo sólido no coloreado junto con ciclohexano inalterado.

Ejemplo 3.

El producto plástico de polimerización obtenido por polimerización incompleta de butadieno con sodio, se modela y se calienta largo tiempo á 250 hasta 300°C.



Ejemplo 4.

La masa plástica obtenida por polimerización de butadieno en presencia de sodio y agregando 5-10 % de xilol, aceite de parafina ú otros hidrocarburos de elevado punto de ebullición se prensa, después de purificada, en un molde y en este se somete al endurecimiento en la forma indicada en el ejemplo 3. Ofrece muchas ventajas emplear un producto obtenido por evaporación de disoluciones claras para el objeto arriba indicado. En forma análoga se procede sirviéndose de otros productos de polimerización, por ejemplo del llamado caucho de ozónido de butadieno.

Ejemplo 5.

60 partes en peso del caucho descrito en el ejemplo 1 se cilindran y mezclan íntimamente con 40 partes en peso de olin, después de lo cual la masa obtenida se calienta bajo presión en una prensa de modelar, primero durante dos á tres horas á 150°C y, después de sacada de la prensa, otras tres á cinco horas sin presión á unos 250°C. Se obtiene una pieza modelada á modo de ebonita, profundamente negra y de buenas propiedades mecánicas. Si el endurecimiento se realiza en moldes pulimentados y abrillantados, entonces las piezas modeladas se obtienen con superficie lisa muy brillante, que no necesita ningún trabajo posterior importante.

Ejemplo 6.

Una disolución del producto de partida descrito en el ejemplo 1 en ciclohexano, benzol ú otro disolvente adecuado, se aplica ó proyecta sobre una placa metálica, después de lo cual esta, una vez totalmente evaporado el disolvente, se calienta durante unas horas á unos 250°C en una atmósfera exenta de oxígeno. Se obtiene una capa á modo de laca de gran dureza, inalterabilidad al calor y resistencia á los disolventes de todas clases y también á los agentes químicos más diversos.

El endurecimiento en una atmósfera con oxígeno se realiza con rapidez considerablemente mayor y á una temperatura bastante más baja, pero en ausencia de sustancias que impidan la oxidación, puede conducir fácilmente á coloraciones en las anteriores condiciones



de temperatura.

Ejemplo 7.

El producto obtenido del 1-metilbutadieno (piperileno) por polimerización en presencia de 0,5% de cloruro aluminico, después de eliminar este cuidadosamente y secar á 150°, se modela y se calienta durante algunas horas á 250-300°C.

Ejemplo 8.

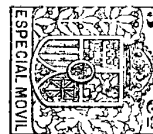
Un producto obtenido del butadieno por largo caldeo á unos 70°C en presencia de 20 % de una disolución al 3 % de agua oxigenada, se calienta durante 8 á 10 horas á 300-325°C. De esta forma se obtiene un producto transparente, perfectamente endurecido. Análogamente se procede al emplear un producto obtenido del butadieno de otra cualquier forma, por ejemplo calentando el butadieno en presencia de disoluciones de albumina.

Ejemplo 9.

10 partes en peso del producto purificado, obtenido del butadieno por polimerización en presencia de sodio, se mezclan íntimamente entre cilindros con 60 partes en peso de polvo esmeril; la mezcla se prensa luego en moldes de discos á 150° y á 150 hasta 300 atmósferas de presión y después se calienta durante largo tiempo á 275-300°C. Eligiendo convenientemente las relaciones de la mezcla, la duración del caldeo y la temperatura, puede variarse dentro de amplios límites la dureza y resistencia del material y obtener así productos adecuados para las más diversas aplicaciones.

En forma completamente análoga pueden obtenerse cuerpos artificiales de todas clases, que, dado el caso, pueden contener también medios de relleno, sustancias colorantes ú otros aditamentos, como bolas de billar, utensilios, empuñaduras, botones, material aislador para la técnica de las altas tensiones, mangos para cuchillos, peines, portaplumas y similares.

Los productos de calefacción, especialmente aquellos que se obtienen por polimerización del butadieno en presencia de metales alcalinos, se distinguen, además de por su elevadísima resistencia á la perforación por la chispa eléctrica (hasta 80.000 voltios por

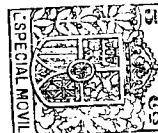


mm) por una elevada resistencia á la presión, que llega á unos 2250 kg/Cm² y una compresibilidad relativamente elevada (unos 25 %). Se prestan relativamente muy bien como material de junta, material aislador para las entradas eléctricas en aparatos de alta presión y como bases, discos, y apoyos para aparatos pesados que deban aislarse.

Ejemplo 10.

Una disolución al 30 % próximamente de un producto purificado cuidadosamente, obtenido del butadieno por polimerización en presencia de sodio, eliminando este del producto de polimerización, tratando con agua ó ácidos, disolviendo en ciclohexano y eliminando las porciones insolubles y el agua por desecado y por filtración muy cuidadosa repetida, se inyecta por arriba por un bote de hilado en un tubo vertical de unos 8 metros de altura, el cual se calienta exteriormente. La temperatura del tubo asciende paulatinamente de arriba hacia abajo desde unos 100 hasta 400°C y más. Aquí se trabaja en una atmósfera exenta ó pobre de oxígeno, de manera que el hilo no se inflame ó queme. Esto se logra en la forma más sencilla introduciendo en el tubo gases exentos ó pobres de oxígeno como nitrógeno, anhídrido carbónico, hidrógeno, metano, vapor de agua ó mezclas de estos. Se puede trabajar con presión reducida. Por el extremo del tubo se embobina el tubo en la forma conocida, pudiendose combinar con un proceso de estirado el de endurecimiento realizado en el tubo. El tubo por abajo se cierra lo mejor posible y se aspiran los vapores de disolvente que abandonan el tubo y se los puede regenerar en la forma conocida. En lugar de un solo tubo puede emplearse también un aparato de hilatura que contenga un gran número de tubos.

Pueden también emplearse disoluciones de los productos de polimerización del butadieno en disolventes distintos del ciclohexanol, por ejemplo los homólogos de este, fracciones de bencina, hidrocarburos clorados, como cloruro de metileno. También pueden agregarse á la disolución sustancias de elevado punto de ebullición y medios reblandecedores, por ejemplo fosfatos de tricresilo. Se

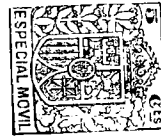


tiene la posibilidad de comunicar al hilo cualquier grado de dureza eligiendo convenientemente la longitud del tubo, la temperatura, y el tiempo de duración. Si se trabaja á temperaturas más bajas que las arriba indicadas, entonces el endurecimiento de los hilos puede realizarse también en presencia de gases que contengan cantidades más ó menos grandes de oxígeno. El hilo, así obtenido, después de devanado, puede seguirse trabajando é hilando en la forma conocida.

Los hilos que poseen aun cierta blandura pueden también endurecerse por ulterior calentamiento, existiendo la posibilidad, mediante elección adecuada de la duración del caldeo, de la temperatura y de la clase de gas, de dar al hilo un color brillante plateado ó dorado. Sirviéndose de condiciones más suaves y en ausencia de oxígeno, se originan en el ulterior tratamiento hilos de brillo argenteo, inalterados en su aspecto, mientras que en condiciones enérgicas, principalmente en presencia de cantidades más ó menos grandes de oxígeno, se obtienen hilos de color y brillo de oro. Este ulterior tratamiento facilita el trabajo de tinte, especialmente mediante colorantes básicos.

En lugar del producto empleado de butadieno, pueden también utilizarse mezclas de este, por ejemplo con caucho natural purificado ó con productos de polimerización del isopreno. En lugar de una disolución de los productos obtenidos por polimerización de butadieno en presencia de sodio, pueden también emplearse disoluciones de otros productos de polimerización y obtenidos de otra forma, de hidrocarburos de butadieno.

Para el hilado es muy esencial el que las disoluciones empleadas están bien armonizadas y especialmente no contengan porciones difícilmente solubles ó fuertemente gelatinizantes. También deben eliminarse con sumo cuidado la suciedad, polvo y otros elementos sólidos, pues, de lo contrario no se obtienen hilos sin resistencia al desgarre. Las disoluciones á hilar pueden también someterse á un proceso de añejamiento. Los hilos definitivos pueden tratarse también por medio de carga ó que los hagan incombustibles. Pueden teñirse con colorantes ácidos y básicos.



En la forma indicada se obtiene hilos artificiales brillantes y luminosos de gran resistencia en seco y que son completamente iguales á los conocidos de seda artificial. Pero esta seda presenta la gran ventaja de que su resistencia á la rotura es en estado húmedo igual que en seco, de manera que supera varias veces la resistencia de casi todas las sedas conocidas en estado húmedo. Además, por su perfecta insensibilidad á los agentes químicos (álcalis ácidos, cloro, hipocloritos) y por su grandísima resistencia á los agentes físicos (calor, luz) se distingue de tal suerte, que en estas propiedades de solidez supera con mucho á las sedas artificiales conocidas.

Ejemplo 11.

100 partes del producto de polimerización obtenido del butadieno por polimerización en presencia de sodio se cilindran y mezclan intimamente con 300 partes de un colorante mineral, por ejemplo rojo inglés, tierra de Siena, Umbria ó Ultramar y se modelan y endurecen en la forma arriba descrita. Así se obtienen piezas modeladas hermosamente coloreadas y que pueden pulimentarse con gran brillo. Se pueden también emplear mezclas de los colorantes arriba indicados y obtener hermosos veteados marmoreos empleando varios colorantes. Para el tinte pueden emplearse también colorantes orgánicos, con tal de que sean suficientemente resistentes en las condiciones de trabajo utilizadas.

Ejemplo 12.

Una mezcla de 80 partes de harina fosil blanqueada y 20 partes de un producto de polimerización no destilable obtenido por acción de sodio sobre butadieno, se someten durante 6 horas y 150-200°C á la acción de una presión de unas 50 atmósferas. Se obtiene un producto sólido flexible, que puede cortarse en discos delgados, los cuales ó pueden emplearse sin más ó se les somete á un ulterior endurecimiento á temperatura elevada, con lo que en parte pierden sus propiedades elásticas. Los productos obtenidos á 150°C pueden emplearse como bases elásticas, cintas transportadoras y similares, principalmente como sustitutivos del cuero y de sustancias análogas



á este.

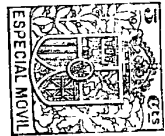
En el anterior ejemplo la tierra de infusiones ó harina fosil puede sustituirse por otra sustancia de relleno, como hollin, blanco de cinc, óxido de magnesio y similares, pudiendo también variarse dentro de amplios límites las relaciones cuantitativas. Empleando temperaturas relativamente bajas (unos 150°C) pueden también emplearse inserciones de tela como sustancias de relleno.

Ejemplo 13.

Una bobina metálica, como la empleada en la fabricación de seda artificial, se sumerge repetidas veces en una disolución moderadamente concentrada y poco viscosa de un producto de polimerización del hidrocarburo butadieno como el que se puede obtener por ejemplo por actuación de sodio en forma de alambre sobre butadieno en presencia de disolventes. La capa entonces obtenida se calienta durante algunas horas á una temperatura de 100 á 150°C. Se obtiene una capa extraordinariamente adherente no pegajosa, lisa y de hermoso aspecto, y muy resistente á los ataques de los baños precipitantes y similares, utilizados en la industria de la seda artificial. A la antes indicada disolución del producto de polimerización del butadieno pueden también agregarse medios secantes, por ejemplo linolatos como el de cobalto ó manganeso, con lo cual se abrevia el tiempo de endurecimiento.

Ejemplo 14.

Un producto de polimerización de butadieno, obtenido por acción del sodio sobre este último en presencia de una cantidad de éter etílico igual al butadieno á 50°C, se purifica en forma adecuada, por ejemplo como se ha descrito en el ejemplo 10, se disuelve en ciclohexano y la disolución del 20 á 25 % obtenida se hila en la forma descrita en el ejemplo 10. La disolución es muy homogénea y presenta gran uniformidad con elevada viscosidad, de manera que sale de las boquillas de hilado á una presión de 25-30 atmósferas, lentamente y sin desgarrarse ó formar gotas. El hilo puede extenderse muchísimo durante el proceso de endurecimiento. De esta manera pueden obtenerse hilos finísimos de 1 á 2 dineros de brillo



argentino tan solicitado y de una resistencia considerable.

:--:--:--:--:--:--:--:--: N O T A :--:--:--:--:--:--:--:--:

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

Un procedimiento para la fabricación de sustancias y masas artificiales de todas clases, caracterizado porque los productos de polimerización ó sus grados precedentes que pueden obtenerse del butadieno ó de hidrocarburos butadiénicos sustituidos por hidrocarburos en la posición 1 ó 1.4 del radical del butadieno, se calientan en presencia ó ausencia de otras sustancias.

Esta patente recae sobre "UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE SUSTANCIAS Y MASAS ARTIFICIALES DE TODAS CLASES", como queda descrito en la presente memoria y caracterizado en la anterior Nota.

Madrid 7 de Mayo de 1.929.