



lo que se comprenderá que el término "finamento dividido" incluye dimensiones de partículas comprendidas desde las del negro de lámparas a las dimensiones coloidales. Como compuestos arriba indicados pueden mencionarse como vía de ejemplo las distintas variedades del hollín, (como negro de carbón, negro de lámparas) óxido de cinc, óxidos terreoalcalinos u oxicarbonatas, óxido de magnesio, carbonato de magnesio, caolín, talco, etc.

La polimerización puede efectuarse según cualquier método deseado, por ejemplo calentando las mezclas de los compuestos finamento divididos mencionados con los polimerizadores después de la adición de un agente vulcanizador, como por ejemplo azufre, compuestos que puedan ceder azufre, selenio, trinitrobenzeno + óxidos metálicos etc y con o sin la adición de otros compuestos que activen o influyen la vulcanización a temperaturas aplicadas de ordinario en los procesos de vulcanización (por ejemplo a temperaturas hasta aproximadamente 170° C).

Entre las masas análogas al caucho a vulcanizar, las mezclas de por lo menos dos productos de polimerización, producirán en la mayoría de los casos buenos resultados, siendo los vulcanizados productos de caucho blando de elevadas cualidades técnicas. Tales mezclas de masas análogas al caucho se obtienen según los mas variados métodos por ejemplo mezclando mecánicamente los diferentes polimerizados por rotación, o amasado, o polimerizando mezclas de hidrocarburos que produzcan caucho según cualquier proceso deseado o polimerizando tal hidrocarburo en presencia de una masa análoga al caucho artificial polimerizada completa o incompletamente derivada de hidrocarburo que produzca caucho o polimerizando uno y el mismo hidrocarburo gradualmente según los diferentes métodos de polimerización o según otros cualquier método deseado.

Los vulcanizados que pueden obtenerse de tales mezclas con la adición de hollín o negro de humo u otros materiales de relleno



finamente divididos combinan una buena resistencia a la tensión con una buena dilatación, especialmente en el caso de haber añadido negro de carbón. En el último caso, por ejemplo se pueden obtener los productos que ofrecen una resistencia a la tracción entre aproximadamente $150-275 \text{ kg/cm}^2$ por una dilatabilidad de aproximadamente $400-800 \%$ mientras que en el caso de otros materiales de relleno finamente divididos las cantidades correspondientes variarán entre aproximadamente $75-150 \text{ kg/cm}^2$ y $300-600 \%$.

La calidad de los artículos de caucho, amenudo se caracteriza por el llamado "índice de resistencia" lo que significa el producto de la resistencia a la tracción en kg/cm^2 y la dilatabilidad en porcentaje. Cuando se aplica este método de caracterización de la calidad de nuestros artículos de caucho se obtienen generalmente las cantidades de proximamente 50.000 y 190.000 , mientras que sin la adición de hollín o negro de humo finamente dividido u otros materiales de relleno finamente divididos solo se podrán obtener los vulcanizados entre proximamente 15000 a 40.000 . La mejora de nuestros artículos de caucho nuevos, comparada con los últimos asciende por tanto hasta aproximadamente $600-900 \%$, mientras que la conocida adición de negro de carbón al caucho natural solamente produce mejoras por debajo de unos 100% .

Puede decirse que todas las cantidades dadas arriba, especialmente la proporción entre la resistencia a la tracción y la dilatabilidad varia en los mas amplios límites, dependiendo, tanto de los hidrocarburos de partida como de los métodos de vulcanización y polimerización y de la calidad y cantidad de las adiciones hechas en estado finamente dividido, siendo el negro de carbón superior en su acción a las otras adiciones del grupo mencionado. También el método de fabricación y el tamaño y forma de las partículas de los compuestos finamente divididos influirá en las propiedades de los artículos de caucho en grado consi-



derable.

Por lo tanto nuestro invento no se limita a los vulcanizados, cuyas propiedades mecánicas se comprenden estrictamente en las cifras arriba mencionadas, sino que incluye todos los vulcanizados que pueden obtenerse de la vulcanización de masas análogas al caucho artificial mezclado en presencia de hollín finamente dividido u otros productos finamente divididos conocidos como materiales de relleno en la industria del caucho.

Las cantidades de hollín u otros materiales de relleno finamente divididos que se han de añadir, pueden variarse en muy amplios límites. En algunos casos con preferencia pequeñas cantidades de por ejemplo negro de carbón producirán vulcanizados útiles pero en la mayoría de los casos especialmente partiendo de masas análogas al caucho plástico las cantidades entre aproximadamente 30-80 % (calculadas sobre las masas análogas al caucho) serán útiles para producir vulcanizados de alto valor técnico.

Naturalmente además de los compuestos mencionados finamente divididos podrán hacerse otras adiciones que activen o influyen el proceso de vulcanización o la calidad de los vulcanizados, por ejemplo aceleradores de la vulcanización, agentes plastificantes, como resinas, aceites, hidrocarburos, etc, sin separarse del invento. También será útil amenudo añadir además de los compuestos finamente divididos materiales de relleno, que posean un tamaño mayor de partículas que el definido por la expresión " finamente divididos ".

Los siguientes ejemplos ilustrarán el invento sin limitarse a ellos siendo las proporciones ponderales.

Ejemplo I.

20 partes de ácido silícico coloidal, 10 partes de óxido de cinc y 10 partes de azufre se mezclan con 100 partes de caucho isopreno-(o estireno)-dimetilbutadieno, producido de 50 partes de



isopreno (o eritreno) y 50 partes de dimetilbutadieno por polimerización en una disolución de albúmina acuosa y la mezcla se vulcaniza a 143° C. durante 30 minutos. El índice de resistencia de los productos de vulcanización así obtenidos (se indica el producto de resistencia a la tracción en kg/cm^2 y la dilatabilidad en por ciento) es considerablemente mas elevado que en los casos de que los productos de vulcanización partiendo de las mismas mezclas, pero sin la adición de ácido silícico coloidal.

Ejemplo 2.

Proximamente 75 partes de butadieno y proximamente 75 partes de 1.3-dimetilbutadieno se emulsionan con 150 partes de agua y 15 partes de estearato de sodio y se polimerizan proximamente a 70° durante una semana aproximadamente. Los polimerizados así obtenidos se mezclan con 3 partes de azufre, 15 partes de óxido de cinc, 2 partes de alquitrán, 2 partes de ácido esteárico, 50 % de negro de carbón y una parte de difenilguanidina por agitación y la mezcla se vulcaniza calentando durante proximamente, 40-50 minutos a una temperatura de 135-140° aproximadamente. De este modo o en conformidad con un método similar de vulcanización, pueden obtenerse los vulcanizados poseyendo una resistencia a la tracción de aproximadamente 180-250 kg/cm^2 a una dilatabilidad de proximamente 600-800 %, mientras que las cantidades correspondientes en ausencia de negro de carbón serán de 30-50 kg/cm^2 y 300-500 %.

Pueden obtenerse vulcanizados de propiedades análogas reemplazando el 1.3-dimetilbutadieno por 2.3-dimetilbutadieno o haciendo que la polimerización se efectue en presencia de agua y otro agente emulsionante y vulcanizando como antes se describe o partiendo de la correspondiente mezcla de isopreno-dimetilbutadieno o con mezclas de butadieno-isopreno-dimetilbutadieno de diferente composición y además trabajando del mismo modo.

Ejemplo 3.

Se prepara un polimerizado mixto calentando 100 partes de butadieno a 70-75° C durante un mes aproximadamente, añadiendo 50 partes de butadieno, 7.5 partes de cola 7.5 partes de sal sódica de ácido isobutilnaftaleno sulfónico y 150 partes de agua agitando la mezcla de reacción durante 2 semanas aproximadamente a una temperatura de 60-70° C.

El polimerizado así obtenido se mezcla por agitación con 2 partes de azúcar, 10 partes de óxido de cinc, 3 partes de ácido esteárico, 2 partes de alquitrán, 1 parte de pez, 45 partes de negro de carbón y 15 partes de tiocarbanilida vulcanizando del modo usual a una temperatura de proximamente 135-140° C. Los vulcanizados así obtenidos que poseen una resistencia a la tracción de proximamente 150-170 kg/cm² por una dilatabilidad de proximamente 500-600 %, mientras que las cantidades correspondientes de los mismos vulcanizados pero sin la adición de negro de carbón son 30-40 kg/cm² por una dilatabilidad de 200-300 %.

Los vulcanizados de propiedades similares podrán obtenerse reemplazando en este ejemplo el butadieno por la cantidad equivalente de isopreno.

Ejemplo 4.

A 100 partes de butadieno se añaden 0,2-0,4 partes de hilo de sodio y la mezcla se polimeriza durante 3 á 4 días a temperatura normal en atmósfera de nitrógeno. 30 partes del polimerizado así obtenido se disuelven en 150 partes de butadieno (si se quiere con la adición de un disolvente orgánico adecuado, como por ejemplo aceite de trementina, ligroina o similar, y la disolución se emulsiona con 150 partes de agua y 15 partes de estearato áédico y se calienta hasta aproximadamente 50° C durante proximamente una semana agitando mientras constantemente.



El polimerizado mixto así obtenido se mezcla por rotación o amasado con 3 partes de azufre, 15 partes de óxido de cinc, 2 partes de ácido esteárico, 2 partes de alquitrán, 55 partes de negro de carbón y una parte de difenilguanidina y se vulcaniza del modo usual por ejemplo calentando hasta proximamente 135 - 140° C. Los vulcanizados así obtenidos poseen una resistencia a la tracción de proximamente 160-200 kg/cm² con una dilatabilidad de proximamente 600-800 %, mientras que las correspondientes cantidades sin la adición de negro de carbón son de 30-50 kg/cm² y 300-400 %.

Cuando se reemplaza en este ejemplo el butadieno por isopreno, se obtendrán vulcanizados de propiedades similares.

Ejemplo 5.

100 partes de butadieno se emulsionan con 15 partes de esteárate sódico y 150 partes de agua y se polimerizan a 65° C. aproximadamente. Antes o después de terminar el proceso de polimerización se añaden 100 partes de 2,3-dimetilbutadieno y la mezcla se polimeriza ulteriormente a la misma temperatura agitando o moviendo. Así se obtiene una masa análoga al caucho mezclado homogéneo plástico, produciendo cuando se vulcaniza según se ha descrito en el ejemplo 4 con la adición de 60 % de negro de carbón, vulcanizados elásticos, que poseen una resistencia a la tracción de 175-200 kg/cm² con una dilatabilidad de 500 - 800 %, mientras que las cantidades correspondientes sin la adición de negro de carbón son proximamente 30-60 kg/cm² y proximamente 300-500 %.

Se pueden obtener productos similares reemplazando el butadieno por la cantidad equivalente de isopreno.

Ejemplo 6.

50 partes de dimetilbutadieno se calientan hasta 70° C, hasta que proximamente la mitad del dimetilbutadieno se haya polime-



rizado. A esta mezcla se añaden 100 partes de butadieno, 12 partes de estearato de sódico y 100 partes de agua, se hace emulsionar la mezcla y se polimeriza ulteriormente proximamente 60-70° C. El polimerizado mezclado así obtenido se vulcaniza con la adición de 50 % de negro de carbón como se describe en el ejemplo 3, produciendo vulcanizados que poseen una resistencia a la tracción de aproximadamente 180-250 kg/cm² con una dilatabilidad de 500-700 %, mientras que las correspondientes cantidades sin la adición de negro de carbón serán proximamente 30-60 kg/cm² y 300-500 %.

Ejemplo 7.

100 partes de butadieno y 75 partes de dimetilbutadieno se calientan hasta 70° C. durante 4-6 semanas aproximadamente. Así se obtiene una masa análoga al caucho plástico homogéneo que se vulcaniza después de la adición de 55 % de negro de carbón como se ha descrito en el ejemplo 3. El vulcanizado soporta un esfuerzo de tracción de proximamente 180-220 kg/cm² con una dilatabilidad de 500-800 %.

Se obtiene un producto de propiedades similares cuando se polimeriza la mezcla antes mencionada en presencia de agua y de un agente emulsionante adecuado y vulcanizando como se describe en el ejemplo 3.

Ejemplo 8.

50 partes de un caucho de dimetilbutadieno, obtenido por polimerización de 2.3-dimetilbutadieno a unos 70-75° C y 50 partes de caucho de isopreno, obtenido por polimerización de isopreno emulsionado con igual parte de agua y proximamente 10 % de sal sódica de aceite (aceite para rojo turco) se mezclan por agitación o amasado. La mezcla así obtenida se vulcaniza del modo deseado después de la adición de 50 % de negro de carbón ofreciendo el vulcanizado una resistencia a la tracción de 150-175 kg/cm² con una dilatabilidad de 500-650 %.

E j e m p l o 9.

Proximamente 15 partes de un caucho de butadieno, obtenido por polimerización del butadieno, emulsionado con igual cantidad de agua, 5 % de estearato sódico y 7.5 % de sal sódica de ácido isobutilnaftaleno sulfónico y calentando la emulsión hasta proximamente 30-40° C, se introducen en una mezcla de 100 partes de butadieno y 100 partes de ligroina se añaden 0,75 partes de hilo de sodio y se efectúa la ulterior polimerización calentando hasta una temperatura de proximamente 15-35° C. Cuando se vulcaniza este polimerizado con la adición de 60 % de negro de carbón como se ha descrito en el ejemplo 3, se obtienen vulcanizados elásticos, que ofrecen una resistencia a la tracción de 150-200 kg/cm² con una elasticidad de 600-800 %.

E j e m p l o 10.

70 partes de butadieno se emulsionan con 100 partes de disolución de oleato sódico acuosa al 10 %, 3 partes de oleato magnésico y 5 partes de 1/1 n de lejía de sosa cáustica, la emulsión se homogeneiza y polimeriza calentando hasta proximamente 60° C durante unos 2 días. La masa análoga al caucho así obtenida se mezcla por rotación con 30 partes de caucho de butadieno obtenido por agitación de butadieno en presencia de 0,2 % de hilo de sodio a la temperatura del local durante unos 3 días. A este polimerizado mixto se añaden 60 % de negro de carbón, 15 % de óxido de cinc, 2 % de ácido esteárico, 2 % de colofonia, 1 % de azufre y 1,3 % de ditiocarbamato de tetrahidroquinolina y la vulcanización se efectúa calentando hasta proximamente 135-140° C. Un vulcanizado así obtenido posee una resistencia a la tracción de proximamente 170-200 kg/cm² por una dilatabilidad de proximamente 600-700 %.

N O T A.-

Descrito suficientemente el presente invento lo que se



declara como de novedad e invención propia, son las siguientes reivindicaciones:

- 1.- Nuevo producto industrial consistente en masas vulcanizadas análogas al caucho artificial, caracterizado porque se obtiene vulcanizando según los métodos usuales una mezcla de por lo menos dos masas diferentes análogas al caucho artificial derivadas de las diolefinas que forman caucho en presencia de un material de relleno finamente dividido, poseyendo generalmente los artículos de caucho índices de resistencia entre unos 50.000 y 190.000.
- 2.- Nuevo producto industrial consistente en masas vulcanizadas análogas al caucho artificial, caracterizado porque se obtiene vulcanizando según los métodos usuales una mezcla de por lo menos dos masas diferentes análogas al caucho artificial, derivadas de las diolefinas que forman caucho en presencia de hollín en forma finamente dividida, poseyendo generalmente dichos artículos de caucho índices de resistencia de entre unos 50.000 y 190.000.
- 3.- Nuevo producto industrial consistente en masas vulcanizadas análogas al caucho artificial, caracterizado porque se obtiene vulcanizando, según los métodos usuales una mezcla de por lo menos dos masas diferentes análogas al caucho artificial derivadas de las diolefinas que forman caucho en presencia de negro de carbón poseyendo generalmente dichos artículos de caucho índices de resistencia entre aproximadamente 50.000 y 190.000.
- 4.- Nuevo producto industrial consistente en masas vulcanizadas análogas al caucho artificial, caracterizado porque se obtiene vulcanizando según los métodos usuales, una mezcla de por lo menos dos masas diferentes análogas al caucho artificial derivadas de las diolefinas que forman caucho en presencia de aproximadamente 30-80 % de hollín en forma finamente dividida, poseyendo dichos artículos de caucho índices de resistencia entre aproximadamente 50.000 y 190.000.

5.- Nuevo producto industrial consistente en masas vulcanizadas análogas al caucho artificial, caracterizado porque se obtiene por vulcanización, según el método usual, de una mezcla de por lo menos dos masas diferentes análogas al caucho artificial, derivadas de las diolefinas que forman caucho en presencia de aproximadamente 30-80 % de negro de carbón poseyendo generalmente dichos artículos de caucho índices de resistencia de aproximadamente 50.000 y 190.000.

6.- Nuevo producto industrial consistente en masas vulcanizadas análogas al caucho artificial, caracterizado porque se obtiene por vulcanización, según el método usual, de una mezcla de por lo menos dos masas diferentes análogas al caucho artificial, derivadas de un hidrocarburo del grupo compuesto de butadieno, isopreno y dimetilbutadienos en presencia de un material de relleno en forma finamente dividida, poseyendo generalmente dichos artículos de caucho índices de resistencia entre aproximadamente 50.000 y 190.000.

7.- Nuevo producto industrial consistente en masas vulcanizadas análogas al caucho artificial, caracterizado porque se obtiene vulcanizando según los métodos usuales, una mezcla de por lo menos dos masas diferentes análogas al caucho artificial, derivadas de un hidrocarburo del grupo compuesto de butadieno, isopreno y dimetilbutadienos en presencia de hollín en forma finamente dividida, poseyendo generalmente dichos artículos de caucho índices de resistencia entre aproximadamente 50.000 y 190.000.

8.- Nuevo producto industrial consistente en masas vulcanizadas análogas al caucho artificial, caracterizado porque se obtiene vulcanizando, según los métodos usuales, una mezcla de por lo menos dos masas diferentes, análogas al caucho artificial, derivadas de un hidrocarburo del grupo compuesto de butadieno, isopreno y dimetilbutadienos, en presencia de negro de carbón, poseyendo generalmente dichos artículos de caucho índices de resistencia entre aproximadamente 50.000 y 190.000.



- 9.- Nuevo producto industrial consistente en masas vulcanizadas análogas al caucho artificial, caracterizado porque se obtiene vulcanizando, según los métodos usuales, una mezcla de por lo menos dos masas diferentes, análogas al caucho artificial derivadas de un hidrocarburo del grupo que se compone de butadieno, isopreno y dimetilbutadienos en presencia de aproximadamente 30-80 % de hollín en forma finamente dividida, poseyendo dichos artículos de caucho generalmente un índice de resistencia entre aproximadamente 50.000 y 190.000.
- 10.- Nuevo producto industrial consistente en masas vulcanizadas análogas al caucho artificial, caracterizado porque se obtiene vulcanizando, según los métodos usuales, una mezcla de por lo menos dos masas diferentes análogas al caucho artificial derivadas de un hidrocarburo del grupo compuesto de butadieno, isopreno y dimetilbutadienos en presencia de unos 30-80 % de negro de carbón poseyendo dichos artículos de caucho generalmente índices de resistencia entre aproximadamente 50.000 y 190.000.
- 11.- Nuevo producto industrial consistente en masas vulcanizadas análogas al caucho artificial, caracterizada porque se obtiene polimerizando aproximadamente 75 partes de butadieno y otras tantas 1.3 o 2.3-dimetilbutadieno en presencia de agua y un agente emulsionante y vulcanizando los polimerizados mixtos así obtenidos según los métodos usuales con la adición de aproximadamente 50 % de negro de carbón, poseyendo dichos artículos de caucho una resistencia a la tracción entre aproximadamente 180 - 250 kg/cm² por una dilatabilidad de unos 600-800 %.
- 12.- Nuevo producto industrial consistente en masas vulcanizadas análogas al caucho artificial.- Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva.

Consta esta memoria descriptiva de doce páginas foliadas y escritas por una sola cara.

Madrid, 31 de agosto de 1929.-

Leocadio López y López.-

P.P./