

138264

NUMERO 22.053

Nº A.750

138264



16 MAYO 1925

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por V E I N T E años

a nombre de METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT,  
constituida en Alemania y establecida en Bockenheimer  
Anlage 45, FRANKFURT a/M., Alemania, por

"UN PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR OBJETOS DE  
CAUCHO ESPONJOSO A PARTIR DE DISPERSIONES  
ACUOSAS DE CAUCHO".

-----:  
Se dispone ya de una serie de procedimientos  
de fabricación de caucho esponjoso a partir de disper-  
siones acuosas de caucho. Por ejemplo, se ha mezclado  
látex de caucho con carbonatos solubles, liberando lue-  
go de los carbonatos el CO<sub>2</sub> por adición de ácido y coa-

10 gulando a la vez el látex de caucho, para vulcanizar finalmente la masa vesiculosa así obtenida. Según otro procedimiento, se han mezclado dispersiones acuosas de caucho con bases orgánicas y carbonato amónico sólido finamente pulverizado, calentando esta mezcla hasta disociar la sal amónica y coagular la dispersión de caucho. Varios procedimientos se basan en el principio de reducir a espuma las dispersiones acuosas de caucho, eventualmente las que llevan suplementos apropiados, batiéndolas, para solidificarlas luego y vulcanizarlas en su caso. Según otro procedimiento, se mezclan las dispersiones de caucho con cantidades moderadas de disolventes del caucho, y luego se congela y vulcaniza la masa. Para fabricar caucho esponjoso de poro fino se conocen diversos procedimientos, según los cuales la dispersión de caucho se reduce a una jalea acuífera, que se vulcaniza evitando la eliminación de agua. Por último, se han rociado agregados de granos, compuestos de material descomponible en contacto del agua, con dispersiones de caucho termosensibles, congelando las dispersiones y separando los granos del sistema de caucho por tratamiento con agua.



25 El presente invento se basa en la regla de agregar a dispersiones acuosas de caucho sustancias que, como, por ejemplo,  $H_2O_2$  o peróxidos como  $Na_2O_2$  y  $K_2O_2$  o persales como el perborato sódico, en contacto con las dispersiones de caucho o al calentarlas con ellas desprenden oxígeno; dejar que se desprenda el oxígeno o provocar su desprendimiento en las dispersiones así preparadas, para que se llenen de vesículas de gas, y solidificar la espuma obtenida, eventualmente después de darle forma.

30

35

40 El proceso puede acelerarse añadiendo catalizadores que favorezcan la separación del  $O_2$ , como, por ejemplo, sales de hierro o hemoglobina.

45 Conviene efectuar el procedimiento con dispersiones de caucho que junto a las sustancias que separan  $O_2$  contengan suplementos que comuniquen a dichas dispersiones la propiedad de gelificarse al calentar o simplemente por reposo. Tales suplementos permiten solidificar la espuma por calentamiento o por reposo. Si no se emplean suplementos de esta clase, la espuma puede solidificarse por desecación, pues la extraordinaria solidez de la espuma obtenida según el invento permite desecarla sin daño esencial de la estructura espumosa.

50



55

Las sustancias agregadas generadoras de  $O_2$  pueden ser líquidas, como, por ejemplo, una solución de  $H_2O_2$  o de perborato sódico, o sólidas, como  $Na_2O_2$  en polvo. Con sustancias sólidas suelen obtenerse poros más groseros que con las líquidas. En su caso pueden también emplearse ambas clases de sustancias.

60

Los lapsos que han de dejarse transcurrir al menos después de agregar las sustancias generadoras de  $O_2$  hasta formar la espuma varían mucho según la cantidad y naturaleza de las sustancias que desprende  $O_2$ . Pueden oscilar entre una fracción de minuto y varios minutos, por ejemplo, de medio a cinco minutos, y aun exceder con mucho de este periodo.

65

Para dar si se quiere a las dispersiones de caucho la cualidad de gelificarse con el tiempo en frío o en caliente, pueden incorporarse los suplementos apropiados que se conocen, por ejemplo, fluosilicatos alcalinos u  $ZnO$  en unión de sales de amonio. Como medio muy apropiado para hacer la dispersión termosensible, ha dado

70 también buen resultado añadir almidón en polvo no dilata-  
do. Otro medio de hacer las dispersiones termosensibles  
o de comunicarles la condición de gelificarse en reposo,  
consiste en añadirles, además de sustancias que despren-  
dan oxígeno, como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, formaldehido. El formaldehido  
75 se oxida en estas condiciones a ácido fórmico, y este  
origina la coagulación de la dispersión, o hace solidifi-  
carse la espuma.

El moldeado de las dispersiones vesiculosas  
puede hacerse de cualquier manera conocida, por ejemplo,  
30 utilizando moldes de fundición o inmersión, embadurnando  
o rociando. Las masas se prestan bien, por ejemplo, para  
recubrir tejidos, por ejemplo, para revestir la cara  
inferior de alfombras con una capa de caucho poroso.



La aplicación de las dispersiones rociando con ellas los  
objetos que han de recubrirse de caucho esponjoso, muy  
apropiada para muchos fines de empleo del presente inven-  
to, puede efectuarse, por ejemplo, añadiendo la sustancia  
generadora de O<sub>2</sub> a la dispersión poco antes de introducir  
ésta en la pistola de inyectar; pero también puede agre-  
90 garse la sustancia generadora de O<sub>2</sub> a la dispersión de cau-  
cho en la misma pistola.

Por dispersiones de caucho han de entenderse to-  
das las dispersiones de caucho o sustancias análogas, como  
gutapercha y balata o caucho sintético. Las dispersiones  
95 naturales, como, por ejemplo, el látex de caucho, pueden  
estar en concentración natural o en forma de concentra-  
dos. Las dispersiones pueden utilizarse vulcanizadas, ó  
añadir a las mismas, si ha de procederse luego a vulcanizar  
agentes de vulcanización. Todas las dispersiones pueden  
100 contener los agregados habituales, como, por ejemplo, re-

llenos, enranciadores, colorantes. En general han resultado especialmente ventajosas las dispersiones de caucho con cierta proporción de hidróxido alcalino libre.

105 La vulcanización de la masa solidificada puede efectuarse en aire caliente o también en agua caliente o en vapor saturado. En estos dos últimos casos, la porosidad obtenida es mayor que en el primero, pues a los macroporos producidos por las vesículas de O<sub>2</sub> se agregan los microporos debidos al conocido efecto Beckmann.

110 EJEMPLOS DE REALICACION.

- 1° - Se mezclan 200 partes de látex de amoniaco al 40 %
- 10 partes de ZnO
- 3 partes de S
- 1 parte de acelerador de vulcanización (Vulcazita P extra)

115



y se muelen en el molino de colorantes. A continuación se añaden agitando

5 partes de solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 40 %

120

La mezcla se vierte luego en una copa de forma conveniente, y se calienta a 40° en una cámara de caldeo hasta que de la mezcla resulte una esponja del tamaño o porosidad que se quiera. Luego puede retirarse de la estufa sin perder su forma - ni aun después de enfriarse - Finalmente se vulcaniza, con preferencia en agua.

125

Según resulta de este ejemplo, calculando el tiempo a voluntad puede obtenerse una esponja de poros más o menos grandes.

130

- 2° - Se mezclan 130 partes de un concentrado de látex de caucho de 75% de materia seca, conocido por Revertex.

135

- 5 partes de ZnO
- 3 partes de S
- 1 parte de acelerador de vulcanización (Vulcazita P extra)
- 8 partes de almidón no dilatado.

1 parte de colorante  
0,5 partes de hemoglobina  
del comercio.

pasando todo por un molino de colores para obtener una distribución uniforme. A continuación se agregan agitando

145

4 partes de solución de  $H_2O_2$  al 15 %

La mezcla, que en pocos minutos se reduce a espuma fina, se rocía en una capa de 2 mm. aproximadamente sobre la cara inferior de un tapiz, se calienta a unos 100° durante cinco minutos, con lo que se gelifica, y luego se seca y se vulcaniza al descubierto.

150

3° - Cuando se quiera obtener una capa de poros mas grandes, que en el ejemplo 2°, en vez de las mezclas allí indicadas pueden utilizarse las siguientes:



155

130 partes de Revertex al 73 %  
10 partes de  $ZnO$   
3 partes de S  
1 parte de acelerador de vulcanización  
(Vulcazita P extra)

160

10 partes de almidón no dilatado  
1 parte de colorante  
1,5 partes de peróxido potásico, molido fino

La elaboración como en el ejemplo 2°

165

4° - Para obtener una placa de ebonita poroso semejante al cuero, puede procederse como sigue:

Se hace una mezcla compuesta de

170

130 partes de Revertex al 73 %  
5 partes de  $ZnO$   
12 partes de S  
1 parte de acelerador de vulcanización  
(Vulcazita DM)

La mezcla se trata luego en un molino de color y a continuación se mezcla con

175

3 partes de una solución de  $H_2O_2$  al 15 %

Una vez formada la esponja, y poco antes de elaborar, se incorporan agitando

184 2 partes de un fango de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  al 50%  
 Luego se vacía la masa en un molde plano y se deja gelificar. A la gelificación sigue la vulcanización en vapor.

5º - La fabricación de una placa de ebonita porosa puede hacerse como sigue: Se prepara una mezcla de

185 130 partes de Revertex al 73 %  
 5 partes de  $\text{ZnO}$   
 30 partes de S  
 2 partes de acelerador de vulcanización (Vulcazita D)

190 que, después de tratada en el molino de colorantes, se mezcla con

5 partes de solución de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 15%.



Después de formada la esponja, se vacía la mezcla en un molde plano, donde se seca a 80-100º y se vulcaniza por último.

195 6º - Para fabricar una bola compuesta en toda su masa de esponja de caucho, se prepara una mezcla de

200 130 partes de Revertex al 73 %  
 10 partes de  $\text{ZnO}$   
 3 partes de S  
 1 parte de acelerador de vulcanización (Thiuram)  
 10 partes de solución de nitrato o acetato de amonio al 38 %.

205 Después de homogenizar en el molino de colorantes, el conjunto se mezcla con

210 3 partes de una solución de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 15 %  
 y después de formarse la estructura espumosa se vacía en un molde esférico de hierro, compuesto de dos hemisferios, uno de ellos provisto de un orificio obturable de vaciado. Una vez cerrado el orificio, el molde se calienta a una temperatura inferior a 100º, por ejemplo, a 40-90º, hasta gelificación de la masa esponjosa. La vulcanización pue-

de efectuarse después de sacar la bola del molde, preferentemente en agua.

215

7º - Una esponja de tocador puede obtenerse del siguiente modo: Se muele en el molino de colores una mezcla de

130 Kgs. de Revertex

10 - ZnO

220

3 - S

1 - acelerador de vulcanización  
(Vulcazita P extra)

225

Luego se agregan 5 litros de solución de formaldehído al 40 % y  
5 litros de solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 15%

La mezcla, en las proporciones necesarias para obtener una esponja, se vacía en tazas hemisféricas y se calientan en una cámara de desecación caldeada a 90º durante una media hora. Al cabo de este tiempo, la masa se hincha a modo de esponja y queda dura. La esponja se saca de la taza y se vulcaniza por flotación en agua hirviendo durante una media hora.



230

No es necesario, al verter la masa espumosa en el molde esférico, llenar éste por completo. Al medir la cantidad de la masa espumosa hay un medio de regular el tamaño de los poros del caucho esponjoso, en el sentido de que los poros resultan tanto mayores cuando menos masa se vierta en el molde.

235

240

Generalmente, los objetos de caucho esponjoso obtenidos por el presente procedimiento tienen una epidermis menos porosa que el interior de los mismos, y eventualmente hasta prácticamente maciza. Si se quiere una superficie que iguale en porosidad al interior del cuerpo esponjoso, es posible, por ejemplo, tratando con el sople-

245

te de arena o por alisamiento, eliminar la película que cierra los poros de la capa superficial, o también puede cortarse, por ejemplo, la parte exterior del cuerpo esponjoso. Pero igualmente puede evitarse la formación de superficies continuas procurando que la espuma no se solidifique junto a superficies macizas, por ejemplo, metálicas, o libres, sino sobre paredes de molde cubiertas de una capa de tela o de papel, humedecida con preferencia.

250

255

El procedimiento brinda una serie de ventajas esenciales. Por él es posible, calculando las sustancias generadoras de  $O_2$  que se añadan, regular la porosidad de los objetos convenientemente y en forma reproducible. Frente a los procedimientos basados en la acción



de las sales de amonio para obtener caucho esponjoso, ofrece la ventaja de poder trabajar a temperaturas más bajas, por ejemplo, hasta a la temperatura de habitación.

260

Las sales de amonio, como el carbonato o el nitrito, por el contrario, no se disocian en proporción suficiente hasta sobrepasar los  $100^\circ$ . El método según el cual se libera el anhídrido carbónico formador de vesículas por la acción

265

de un ácido sobre los carbonatos en caliente en la dispersión de caucho, presenta en cambio una serie de inconvenientes. El ácido hace coagularse la dispersión de caucho, y además, por la imposibilidad de distribuir con la necesaria rapidez los ácidos al incorporarlos, se forman

270

protuberancias locales, y la espuma obtenida en caliente se contrae al enfriar. Por otra parte, el ácido ejerce una influencia nociva sobre la vulcanización y la calidad

275

de los objetos. En general puede decirse que cuanto más alta sea la temperatura a que se produce la espuma, tanta mayor será la tendencia de ésta a encogerse y en su caso a resquebrajarse toda cuando la temperatura baja. En los sistemas espumosos obtenidos a elevadas temperaturas es necesario, por consiguiente, tratar por el gas y vulcanizar en una sola operación, y, si no se emplean moldes cerrados, ajustar exactamente ambas maniobras, lo que resulta difícil técnicamente, según la experiencia. En el presente invento pueden evitarse por completo tales dificultades. El procedimiento se distingue además por la supresión de todo aparato costoso.

280

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Alemania, el 17 de mayo de 1934, bajo el número M.127.484 IVa/39b, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial.



-o- N O T A -o-

290

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de VEINTE años, son los siguientes:

295

1º - Un procedimiento de fabricación de objetos de caucho esponjoso, por ejemplo, esponjas de caucho, placas o bolas de caucho esponjoso, a partir de dispersiones acuosas de caucho, por reducción de las dispersiones a espuma con ayuda de sustancias formadoras de vesículas gaseosas, y solidificación de la espuma, eventualmente después de darle forma; caracterizado por utilizarse para producir gas sustancias generadoras de oxígeno, líquidas,

300

como, por ejemplo, peróxido de hidrógeno, o sólidas, como por ejemplo, peróxido alcalino o persales, o sustancias de ambas clases.

305 2º - Un procedimiento conforme se reivindica en el punto 1º., caracterizado por añadir a la dispersión de caucho las sustancias generadoras de oxígeno, eventualmente en unión de catalizadores que favorezcan la separación de O<sub>2</sub>, dejando que se desarrolle espontáneamente el desprendimiento de oxígeno o provocándolo o ayudándolo por ejemplo, mediante caldeo, después de lo cual, una vez reducida la dispersión a espuma, eventualmente previo moldeo, se solidifica y en su caso se vulcaniza.



3º - Un procedimiento conforme se reivindica en los puntos 1º y 2º., caracterizado por agregar a las dispersiones, eventualmente despues de reducidas a espuma, sustancias que le comuniquen la propiedad de solidificarse por caldeo o por reposo.

320 4º - Un procedimiento conforme se reivindica en el punto 3º., caracterizado por utilizarse como sustancia termosensibilizante almidón en polvo no dilatado.

5º - Una forma de ejecución del procedimiento conforme se reivindica en los puntos 1º a 4º., caracterizada por aplicarse las dispersiones sobre tapices, alfombras u otras telas.

325 6º - Un procedimiento para fabricar objetos de caucho esponjoso a partir de dispersiones acuosas de caucho.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

330

Esta Memoria consta de doce hojas es-critas por una sola cara.

Madrid, 16 de Mayo de 1935.

P. A.

Alberto de Elzaburn

Por Poder

