



1940

11.354

11.354

S.E.

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una patente de invención por veinte años en España, a favor de la r.s. EDUARD KREBS & CIE, residente en Zúrich ( SUIZA ) Löwenstr. 11

p o r

" PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE PRODUCTOS SINTETICOS MOLDEABLES "

\*\*\*\*\*

El presente invento se refiere a la preparación de nuevos productos complejos de condensación que, según su composición, pueden ofrecer distintos grados de dureza y otras características interesantes. Así se pueden preparar productos por completo semejantes al caucho y que aún presentan ventajas sobre éste, como por ejemplo la de ser más baratos y resistentes a las



grasas.

El invento proporciona también disolventes apropiados que permiten disolver y hacer moldeables dichos productos sintéticos, tanto para permitir la fabricación de un gran número de objetos moldeados como para mezclar los productos sintéticos en cuestión a otros productos, como el caucho natural o las gomas elásticas sintéticas, a fin de obtener productos mixtos que poseen valiosas cualidades.

Según el presente invento los nuevos productos sintéticos se obtienen por condensación de polisulfuros o poliseleniuros orgánicos, que se preparan haciendo reaccionar polisulfuros o poliseleniuros inorgánicos con compuestos alifáticos dihalogenados (preferentemente un hidrocarburo etilénico dihalogenado), con una amina (preferentemente una amina aromática) o con una amida, y aún con un aldehído o cetona, en presencia de algún catalizador adecuado. Los productos así obtenidos según el invento, pueden disolverse en disolventes apropiados. Entre los disolventes mejores para hinchar y disolver las nuevas masas plásticas, se pueden mencionar los derivados terpénicos y en primer lugar el dipenteno.

Otra característica de los productos plásticos según el invento es que pueden vulcanizarse, es decir, polimerizarse en caliente.

El invento se basa en la observación de que los polisulfuros o poliseleniuros orgánicos se combinan con los productos de condensación, en vía de formación, de las aminas aromáticas o de las amidas con los aldehídos o cetonas. Por esta combinación se obtienen masas moldeables dotadas de cualidades superiores a las de los productos análogos hasta hoy obtenidos. Es evidente que partiendo de este principio se pueden obtener un



gran número de productos de condensación que posean muy diferentes características según las materias primas empleadas y su proporción, así, como según el procedimiento adoptado para fabricarlos.

5 El invento se comprenderá mejor mediante el ejemplo que sigue de su realización práctica.

Se prepara en primer lugar una solución de un polisulfuro inorgánico, por ejemplo una disolución de polisulfuro de sosa preparada por un método conveniente, por ejemplo disolviendo 10 azufre en sulfuro de sosa, o también en una disolución caliente de sosa caústica y filtrando.

Aparte se prepara una mezcla de cloruro de etileno y aldehído fórmico. Tanto la anilina como el aldehído deben emplearse preferentemente en proporciones equimoleculares, mientras que el cloruro de etileno puede emplearse en cantidades que 15 varíen de medio a 1 mol por cada mol de amina y de aldehído.

La disolución de sulfuro inorgánico, por ejemplo sulfuro de sosa, preparada aparte, se diluye con agua, hasta que el peso específico de la disolución diluida se aproxime al de la 20 mezcla orgánica antes citada, de manera que ambas disoluciones puedan mezclarse por completo. En este punto se añade la mezcla orgánica a la disolución de polisulfuro, precisamente en una cantidad correspondiente próximamente a 1 mol de cloruro de etileno por cada 2 mol de polisulfuros. Las dos disoluciones se mezclan 25 preferentemente en caldera provista de agitador. Sin dejar de agitar se añade una disolución concentrada de amoníaco (preferentemente en cantidad correspondiente a medio a medio mol de cloruro de etileno) y una disolución de fenol al 2% en cantidad de 1,1% respecto al cloruro de etileno.

30 Cuando la mezcla se hace homogénea se la calienta hasta



50°C aproximadamente, punto en que se observa un principio de reacción. Como esta reacción es exotérmica es necesario moderar la evolución del calor y a este efecto se refrigera la mezola convenientemente de manera que su temperatura no pase sensible-  
5 mente de los 50°C. Tan pronto como ha terminado la primera reac-  
ción (lo que se manifiesta porque cesa el desprendimiento de ca-  
lor) se recalienta la masa a 60-65°C y se la deja reaccionar a  
esta temperatura durante unas ocho horas.

10 Al fin de este periodo el producto de condensación for-  
mado se separa de la masa plástica que queda adherida a las pa-  
redes de la caldera.

15 Se apartan entonces las aguas madres (constituidas por  
unas disoluciones de cloruros de sodio y amonio y de diferentes  
sulfuros alcalinos) y el producto plástico formado se descarga  
en recipientes planos a través de una ancha abertura.

A continuación se lava la masa plástica con agua fría  
y se la seca convenientemente.

20 La masa así obtenida puede disolverse o "rehincharse"  
en dipenteno u otros terpenos análogos o también en mezclas de  
dipenteno o productos análogos y otros disolventes de bajo pun-  
to de ebullición. De esta manera es posible obtener o masas  
plásticas fácilmente moldeables o dispersiones o disoluciones  
que pueden aplicarse sobre objetos que se hayan de impermeabili-  
zar etc.

25 Es de notar que las masas plásticas preparadas según el  
procedimiento descrito pueden mezclarse con facilidad a un gran  
número de otros productos, por ejemplo el caucho, antes o des-  
pués del tratamiento con el dipenteno. Además, como ya se ha men-  
30 cionado los nuevos productos solos o mezclados con otros produ-  
tos, pueden vulcanizarse o polimerizarse por un tratamiento en  
caliente.



Evidentemente se puede emplear un gran número de reactivos que posean características o propiedades químicas semejantes a las de los ya mencionados. Además es posible llegar a la misma reacción final procediendo por modos diferentes.

5           Es evidente también que se puede partir de polisulfuros inorgánicos distintos al polisulfuro de sodio, por ejemplo se pueden emplear polisulfuros de metales alcalinotérreos y de amonio, o bien bases anónicas. Por otra parte la cantidad de azufre que hay que disolver en los sulfuros o en los hidróxidos varía  
10 según las características del producto que desea obtenerse. Se puede decir en general que utilizando polisulfuros muy sulfurados como los pentasulfuros, se obtienen masas duras; empleando tetrasulfuros se obtienen productos análogos al caucho, mientras que empleando trisulfuros se obtienen masas blandas, adherentes.  
15 Los poliseleniuros dan lugar a la formación de masas mas duras y tenaces que los correspondientes sulfuros.

Naturalmente se pueden emplear en vez de la anilina un gran número de otras aminas aromáticas o alifáticas, así como un cierto número de amidas, como la úrea o la tiourea o derivados y  
20 análogos, o también mezclas de aminas y de amidas.

En lugar del aldehído fórmico se puede emplear un gran número de otros aldehídos y cetonas, bien solos, bien mezclados, entre los cuales se citan los aldehídos acético, anísico, bencílico, toílico y protocatéquico, el furfurool, la acetona, etc.

25           En lugar del cloruro de tileno son susceptibles de utilizarse un gran número de compuestos alifáticos polihalogenados análogos y especialmente hidrocarburos etilénicos dihalogenados y derivados dihalogenados de alcoholes, éteres, ésteres, aldehídos y cetonas. En los últimos casos es posible reemplazar una  
30 parte al menos de los aldehídos o cetonas simples por los deri-



151354

151354

vados halogenados que antes se citan y que pueden servir también para realizar una doble condensación.

Además, en lugar del fenol, pueden emplearse otros compuestos fenólicos, y en lugar del amoniaco, bases amónicas o también compuestos heterocíclicos del nitrógeno, tales como el indol, solo o unido a otras sustancias básicas.

Como ya se ha expuesto los mismos productos podrian igualmente prepararse por procedimientos algo distintos, como resulta de los ejemplos que siguen:

1) Se prepara primero el polisulfuro orgánico y se le mezcla enseguida con aldehído y cetona y con la amina o amida. Los otros reactivos pueden añadirse sobre el cilindro mezclador o análogos.

2) Una parte del polisulfuro orgánico preparado previamente se mezcla con la amina mientras que la otra parte se mezcla con el aldehído. A continuación se mezclan entre sí las dos partes y se las hace reaccionar.

3) Se mezcla un polisulfuro orgánico con un producto de condensación de amina y aldehído o análogos recién precipitado. Se deja entonces que ambos productos reaccionen entre sí. Para acelerar el principio de la reacción se dispone amina en exceso en uno de los compuestos y aldehído en exceso en el otro.

Los productos que se acaban de mencionar pueden mezclarse no solo con el caucho o sustancias análogas sino también con resinas naturales o sintéticas y mezclarse aún con cargas y vulcanizarse efectuándose todas las operaciones como se practica de ordinario en las industrias del caucho y similares.

N C T A  
\*\*\*\*\*

La presente patente de invención comprende las siguientes



15 1004

15,354

reivindicaciones:

5 1.- Procedimiento para la fabricación de productos sintéticos moldeables caracterizado porque los productos se fabrican condensando un polisulfuro (o poliseleniuro) orgánico (o bien sus constituyentes) con los constituyentes de resinas sintéticas de condensación (o bien con resinas sintéticas de condensación en vías de formación) y prácticamente condensando productos orgánicos, obtenidos por sustitución en un polisulfuro (o poliseleniuro) inorgánico del catión (Na, K, Ca, NH<sub>4</sub>, etc) por un radical orgánico, con productos carbonílicos (aldehídos y cetonas) y derivados hidroxilados (fenoles o análogos) o bien derivados del amoniaco (aminas y amidas) que puedan condensarse con los grupos carbonílicos.

15 2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque el polisulfuro (o poliseleniuro) orgánico puede producirse haciendo reaccionar un polisulfuro (o poliseleniuro) inorgánico soluble con un hidrocarburo dihalogenado, que ha de ser precisamente de la serie etilénica, o bien con derivados halogenados de alcoholes, aldehídos o cetonas.

20 3.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 y 2, caracterizado porque en caso de que el polisulfuro orgánico contenga grupos aldehídicos, cetónicos, amínicos o amídicos, o cualquier otro grupo que pueda originar con otros constituyentes productos de condensación, el polisulfuro mismo puede servir como elemento de dicha condensación.

25 4.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque la condensación del polisulfuro (o poliseleniuro) orgánico con los otros constituyentes se efectúa en presencia de un fenol u otro producto orgánico hidroxilado en un líquido ligeramente alcalino, por ejemplo en presencia de amoniaco.

30



5.- Procedimiento caracterizado porque la condensación compleja entre el polisulfuro (o poliseleniuro) orgánico y los constituyentes de una resina sintética de condensación o bien la resina sintética en vía de formación puede realizarse de diferentes maneras, substancialmente como se ha descrito.

6.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 5, caracterizado porque pueden disolverse o hacerse moldeables con ayuda de disolventes apropiados, de preferencia mediante terpenos tales como el dipenteno, solos o mezclados con disolventes volátiles del caucho y similares.

7.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque pueden mezclarse con el caucho o con resinas (naturales o sintéticas) substancialmente como se ha descrito.

8.- "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE PRODUCTOS SINTÉTICOS MOLDEABLES".-Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva.

Consta esta memoria de ocho hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 30 de Diciembre de 1940.