

59243 JJWTC

CASO 122

PATENTE ESPAÑOLA

MEMORIA

descriptiva sobre: " Procedimiento para mejorar las propiedades  
generales de las gomas, especialmente de las gomas sintéticas.-"

POR

LES USINES DE MELLE.-

DE

SAINT-LEGER-LES MELLE( Deux Sèvres),

Francia.-

PATENTE DE INVENCION

Caso 122

MALE REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

159243



MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para mejorar las propiedades generales  
"de las gomas, especialmente de las gomas sintéticas".

Solicitantes: LES USINES DE MELLE, domiciliados en  
Saint-Léger-les-Melle (Deux Sevres), Francia.

Inventor: Raymond BURET domiciliado en Melle,  
(Deux Sevres), Francia.

Se sabe que los tipos de caucho sintético, obtenidos mediante polimerización de las diolefinas puras, no muestran propiedades generales suficientemente favorables que les permitan competir con el caucho virgen. Fué el descubrimiento de la co-polimerización de las diolefinas con substancias tales como el nitrilo acrílico y el estiroleno, que ha permitido la obtención de gomas sintéticas realmente aptas para el mercado, capaces de luchar contra el caucho de plantación, y en algunos extremos hasta sobrepasar al caucho virgen, por lo menos en ciertas propiedades especiales, como en el modo de comportarse en relación con disolventes, aceites y esencias.

De todos modos, los tipos de caucho sintético, son, en general, mucho más difíciles de triturar que la goma natural y la capacidad de producción en fábrica de los artículos de caucho manufacturados baja notablemente cuando se tiene que

159243

- 2 -



trabajar con ciertas gomas sintéticas, en lugar de hacerlo con caucho natural.

Ahora bien, hemos descubierto un procedimiento de trabajo muy sencillo que permite mejorar las cualidades generales de las gomas sintéticas, particularmente desde el punto de vista de la plasticidad, tenacidad y del alargamiento. De este modo, aparte de mejorar la facilidad de trabajo, se puede llegar a enriquecer con suficientes propiedades las gomas sintéticas de valor mediano, como son las que corrientemente se obtienen, por ejemplo aplicando el butadieno puro, resultando un producto comercialmente utilizable.

El procedimiento objeto de la presente invención, consiste en incorporar a la goma un débil porcentaje de un anhídrido cualquiera (previamente pulverizado, si se trata de un anhídrido sólido), con lo que se provoca en seguida una reacción del anhídrido sobre la goma, reacción que se manifiesta por una modificación importante de la plasticidad de la mezcla y algunas veces por un cambio de coloración. En general resulta ventajoso calentar la mezcla para realizar la reacción.

Después de un enfriamiento eventual, se vulcaniza la nueva goma obtenida, siguiendo la práctica usual en esta clase de operaciones, pero teniendo sin embargo cuidado de adaptar a la naturaleza del nuevo producto las cantidades de reactivos agregados, es decir, azufre, aceleradores y cargas, así como el modo de operar, es decir, la temperatura y la duración de la cocción.

El estudio de las condiciones de vulcanización ha mostrado en efecto que la goma tratada se presenta realmente como un nuevo material para el que conviene precisar por separado todos los detalles de la operación de vulcanización.

Ya se indicó ( por los Sres. Compagnon y Le Bras, -comunicación a la Academia de Ciencias francesa, 1941 nº 14, página 616- ), la posibilidad de mejorar el comportamiento del caucho natural , en relación con los disolventes, proponiendo



la incorporación al caucho de pequeñas cantidades de anhídrido maléico, pero este solo fué citado entre otros productos no saturados y actuaba solamente por el doble enlace de su radical vinílico, jugando la función del anhídrido únicamente el papel de activador.

55.

Por el contrario, en la presente invención se excluye formalmente la posibilidad de una reacción de esta naturaleza, puesto que los anhídridos orgánicos saturados, y hasta los anhídridos minerales, actúan en la forma que más adelante se especifica, del mismo modo que los anhídridos de estructura olefínica. Por tanto, hay que admitir que consiste en la misma función del anhídrido que actúa directamente sobre el caucho, aun cuando no se ha podido hasta ahora determinar con exactitud la naturaleza precisa de dicha reacción.

60.

65.

Aparte de estas hipótesis, se puede constatar que después de una vulcanización correcta se obtiene un caucho, cuyas propiedades sobrepasan las de la goma utilizada como materia prima, mejora cuya importancia solo puede explicarse por una modificación de la estructura de la goma. De este modo, en ciertos casos ha podido obtenerse una tenacidad doble y al mismo tiempo un aumento de alargamiento y de la resistencia a los disolventes.

70.

Como ya se explicó antes, se puede efectuar la vulcanización inmediatamente después de la incorporación perfecta del anhídrido a la goma, sin calentamiento previo. De todas formas, en algunos casos las propiedades generales del caucho obtenido sufren ligeramente por esta ausencia de calentamiento previo.

75.

80.

Como anhídridos pueden utilizarse con éxito los anhídridos orgánicos o minerales más diversos, Citaremos a título de ejemplo no limitativo:

1) los anhídridos de ácidos orgánicos, tales como:

a) los anhídridos de los ácidos acíclicos saturados,

85.

como el anhídrido acético y el anhídrido butírico;



b) los anhídridos de ácidos acíclicos no saturados del tipo del anhídrido crotonico;

c) los anhídridos de ácidos cíclicos saturados, como el anhídrido canfénico;

90. d) los anhídridos de ácidos de cadena cíclica no saturados, como el anhídrido benzóico;

e) los anhídridos de ácidos saturados o no saturados que forman una cadena cíclica, como el anhídrido maléico, el anhídrido succínico y el anhídrido ftálico.

95. f) ciertos anhídridos de núcleo heterocíclico, tales como el anhídrido piroméico y el anhídrido tetrahidropiroméico.

2) los anhídridos de ácidos inorgánicos, tales como el anhídrido bórico, el anhídrido fosfórico, y el anhídrido yódico.

100.

Los anhídridos agregados pueden utilizarse solos o en mezcla.

La cantidad de anhídrido utilizado puede variar de 0'5 a 15% del peso de la goma. Cuando la dosis de reactivo adicionado es elevada, se obtienen gomas muy plásticas que pueden volverse hasta inutilizables por quedar demasiado blandas si se exagera la dosis de anhídrido, y esto sucede también en el caso de adaptarse las mejores condiciones ulteriores de vulcanización.

110.

En su consecuencia, el coeficiente de alargamiento crece con la proporción de anhídrido, pero más allá de cierto límite la tenacidad termina por decrecer y cae por debajo de los valores admisibles.

En la práctica, resulta ventajoso utilizar las dosis de anhídrido que varían entre 2 y 10%, según el resultado que se desea obtener, según la naturaleza de la goma a tratar y del anhídrido empleado, sin que la citada indicación pueda constituir una limitación del alcance de la presente invención.

120.

Los siguientes ejemplos, no limitativos, harán



comprender mejor la naturaleza de la invención.

EJEMPLO 1.

125. Se parte de una goma sintética preparada con butadieno puro. A 100 partes de dicha goma se agregan 4 partes de anhídrido ftálico triturado; se desmenuza la masa calentándola previamente durante 3 horas a una temperatura de 120° C.

130. Después se procede a la vulcanización agregando 4 partes de azufre, 0.4 partes de acelerador y 10 partes de óxido de cinc, calentando, después de triturar y mezclar, durante 20 minutos a 140-145° C.

135. El aumento de tenacidad es de 40% en relación con la misma goma debidamente vulcanizada, pero sin haber recibido previamente la adición de anhídrido; correlativamente, el aumento de alargamiento es de 60%; la facilidad de mezcla sobre los cilindros es excelente.

Utilizando 4 partes de anhídrido bórico en lugar de anhídrido ftálico, el aumento de la tenacidad es de 60%, con un aumento del alargamiento de 15%.

140. EJEMPLO 2.

Se parte de una goma sintética obtenida por polimerización de butadieno con 15% de cianacetato etílico. A esto se incorpora 8% en peso de anhídrido ftálico.

145. Se efectúa la vulcanización por calor, durante 20 minutos a 140-145° C., con 4 partes de azufre, 2 partes de acelerador y 10 partes de óxido de cinc.

150. La goma obtenida muestra un aumento de tenacidad de 20% y un aumento de alargamiento de 100%, con relación a una muestra igual de goma sintética no tratada previamente con anhídrido ftálico.

Con anhídrido benzóico, el aumento de tenacidad es de 40% con un aumento de alargamiento de 40%.

Con anhídrido canfénico, el aumento de tenacidad es de 30% y el aumento de alargamiento de 30%.

155. Con anhídrido acético, los aumentos son de 20 y 30%,



respectivamente.

EJEMPLO 3.

Se parte de una goma sintética obtenida por polimerización de butadieno en presencia de 20% de nitrilo acrílico.

160. Se incorpora a muestras de dicha goma, cuya mezcla y desintegración resulta difícil, 4 partes de cada uno de los siguientes anhídridos: acético, crotonico, maléico, y ftálico. Se procede a un calentamiento previo a 120° C durante una hora. Las muestras obtenidas se amasan fácilmente.

165. Se realiza la vulcanización con 4 partes de azufre, una o dos partes de acelerador, según sean las muestras, y 10 partes de óxido de cinc, calentando durante 20 minutos a 140-145° C.

170. Los aumentos de tenacidad y alargamiento, registrados en relación con los valores correspondientes a las mismas muestras no tratadas por los anhídridos, son respectivamente de:

175.           30 y 40% para el anhídrido acético,  
               40 y 40% para el anhídrido crotonico,  
               15 y 60% para el anhídrido maléico,  
               41 y 70% para el anhídrido ftálico.

EJEMPLO 4.

Se parte de una goma sintética a base de butadieno y de 20% de estiroleno. Se incorpora a varias muestras de esta goma, respectivamente:

180.           4 partes de anhídrido bórico,  
               4 partes de anhídrido crotonico,  
               4 partes de anhídrido ftálico.

Se calienta previamente durante 2 horas a 120° C.

185. Se realiza la vulcanización durante 20 minutos a 135-140° C., como en el ejemplo 3.

Los aumentos de la tenacidad y del alargamiento son, respectivamente:

190.           20 y 30% para el anhídrido bórico,  
               30 y 30% para el anhídrido crotonico,  
               40 y 40% para el anhídrido ftálico.

159243



- 7 -

N O T A

159243

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no altere su principio fundamental. También se hace constar que dicho invento corresponde a una patente francesa nº 462.845 de fecha 12 de noviembre de 1941, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención, por veinte años en España: "Procedimiento para mejorar las propiedades generales de las gomas, especialmente de las gomas sintéticas"; caracterizándose por lo siguiente:
195. 1º.- Procedimiento para mejorar las propiedades generales de las gomas y particularmente de las gomas sintéticas, caracterizado porque se incorpora a la goma una pequeña parte de un anhídrido de ácido, seguido de una vulcanización
200. de la mezcla, quedando excluido el empleo del anhídrido maléico si se trata solamente de un caucho natural.
205. 2º.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque se utilizan anhídridos orgánicos, cíclicos o acíclicos, saturados o no saturados.
210. 3º.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque se emplean anhídridos minerales.
215. 4º.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque se emplea una mezcla de dos o más anhídridos.
220. 5º.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque se emplea una proporción de anhídrido comprendida entre 0'5 y 15% del peso de la goma sometida al proceso.
225. 6º.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque se calienta la mezcla de goma y anhídrido antes de la vulcanización, con objeto de acelerar la reacción.

159243



230. 7º.= Procedimiento segun reivindicación 1, caracterizado porque se parte de una goma sintética, obtenida en forma conocida por polimerización, en emulsión del butadieno o de otra diolefina, eventualmente en presencia de otros cuerpos polimerizables o no.

8º.= Procedimiento segun reivindicación 1, caracterizado porque se parte de una mezcla de una goma sintética y de una goma natural.

235. "Procedimiento para mejorar las propiedades generales de las gomas, especialmente de las gomas sintéticas"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria que consta de ocho hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 11, de noviembre de 1942.

LES USINES DE MELLE.

Por Poder de J. GÓMEZ ACEBO

ÉTAT FRANÇAIS.

---

SECRETARIAT D'ÉTAT À LA PRODUCTION INDUSTRIELLE.

---

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

---

COPIE OFFICIELLE.

d'un Brevet d'Invention non encore délivré

---

Demande déposée le 12 NOVEMBRE 1941

par : Société Anonyme dite: LES USINES DE MELLE, résidant en France  
(Deux-Sèvres) représentée par Monsieur Casanova, Cabinet Armen-  
gaud Jeune, 23 Boulevard de Strasbourg à Paris.

pour : "Procédé d'amélioration des qualités générales des gommes et  
plus spécialement des gommes synthétiques". (Invention Raymond  
Buret)

