

P - 4371

Dkt- R-17.



1945

19 OCT. 1945

171289

171289

**MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**

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 VEINTE años

a nombre de CROWN CORK & SEAL COMPANY, INC., entidad norteamericana, establecida en Highlandtown, Baltimore, Maryland, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE FORMAR COMPOSICIONES  
DE CORCHO".

-0-

Este invento se refiere a composiciones de corcho y a los procedimientos para su preparación.

El corcho granulado que se aglutina para formar una estructura unida se emplea para formar gran número de artículos de comercio, tales como, por ejemplo, forros interiores para cápsulas de botellas, cierres de recipientes y similares. Se han empleado varios materiales como agente aglutinante para combinar las partículas de corcho en una estructura unitaria. Sin embargo todos los aglutinantes



1945

171289

empleados hasta ahora tenían ciertas características innatas, que aunque permiten formar estructuras de utilidad comercial, dejan no obstante mucho que desear. Así para la mayoría de las aplicaciones el corcho empleado en las mencionadas estructuras tiene que ser ablandado o plastificado para dar una magnitud suficiente de flexibilidad a la composición final. Además, la mayoría de los aglutinantes resinosos requieren modificación con plastificantes para que la composición de corcho y aglutinante resultante tenga la flexibilidad adecuada. Uno de los aglutinantes que se han empleado más ampliamente hasta ahora es el conocido como el tipo de resinas fenólicas o de fenol-formaldehído. Sin embargo, estos aglutinantes especiales tienen la indeseable característica de que los plastificadores de los mismos exudan o rezuman de la resina. Por consiguiente, cuando la composición de corcho envejece disminuyen su flexibilidad y su utilidad. Varios otros aglutinantes empleados hasta ahora pueden tener el defecto observado en los aglutinantes de resinas fenólicas, o ser incapaces de resistir algunos de los materiales y los reactivos con que las estructuras de corcho se ponen en contacto durante el uso, o pueden tener características indeseables de olor y sabor, o todas estas cosas juntas.

Como se ha dicho antes, la mayoría de los usos de las mencionadas composiciones de corcho requieren que el corcho que las contiene sea plastificado o ablandado. Además, es deseable que el grado de blandura o plastificación del corcho se mantenga dentro de ciertos límites específicos para que la flexibilidad de la estructura final pueda cumplir ade-



171289

171289

cuadamente los requisitos deseados para el uso especial en que se ha de emplear la composición o estructura. De aquí que sea deseable que el aglutinante empleado en la formación de estas estructuras de corcho sea de tal naturaleza que permita que el contenido del plastificante del corcho resulte virtualmente inafectado.

El objeto principal del presente invento es ofrecer nuevas y útiles composiciones de corcho. Otro objeto es ofrecer composiciones de corcho que comprenden corcho finamente dividido o granulado que contiene un plastificante, siendo tanto el aglutinante resinoso como su plastificante inertes con respecto al corcho y al plastificante del mismo. Otro objeto es ofrecer estructuras de corcho que contienen corcho granulado y plastificado y un aglutinante resinoso plastificado que es virtualmente inerte con respecto a todos los reactivos con que se pone en contacto durante el uso, y que mantiene su grado de flexibilidad virtualmente constante durante toda su vida. Otro objeto es ofrecer una composición de corcho granulado que puede almacenarse o guardarse indefinidamente sin perjuicio para el aglutinante. Otros objetos son ofrecer composiciones de corcho granulado que pueden moldearse en estructuras adecuadas sometiendo las composiciones a calor y a presión y que están enteramente libres de olor o sabor característicos y ofrecen un grado deseable de resistencia a los ácidos.

Estos objetos se consiguen según el presente invento plastificando primero corcho granulado o finamente dividido con un plastificante para corcho adecuado,



1945

171289

171289

y revistiéndolo luego con un aglutinante resinoso de éster  
vinílico plastificado, mezclando el corcho granulado plasti-  
ficado con una dispersión acuosa del aglutinante resinoso  
y su plastificante. Esta mezcla se somete luego a condiciones  
5 en las cuales sus componentes volátiles se volatilizan y se  
obtiene una composición que fluye libremente de corcho reves-  
tido de resina de éster vinílico plastificado, en la cual el  
plastificante del corcho y el plastificante del aglutinante  
resinoso son desemejantes, no reactivos y virtualmente inmis-  
10 cibles, y el aglutinante resinoso es virtualmente inerte con  
respecto a lo inmiscible con el corcho y su plastificante.

En general, estas composiciones de corcho gra-  
nulado y sus estructuras se preparan por el procedimiento  
siguiente. El corcho granulado o finamente dividido se mezcla  
15 con una cantidad adecuada de plastificante de corcho durante  
un lapso de tiempo suficiente y en condiciones adecuadas para  
distribuir el plastificante de corcho por igual en todo el  
corcho. A este corcho plastificado se añade luego una dis-  
persión acuosa de una resina de éster vinílico y plastifi-  
20 cante de resinas, y toda la masa se mezcla lo bastante bien  
para asegurar la distribución completa de la dispersión de  
resina sobre el corcho. Esta masa de corcho y aglutinante  
resinoso se somete luego a condiciones adecuadas con las  
cuales los componentes volátiles de la masa se vaporizan y  
25 se obtiene un producto final que fluye libremente compuesto  
de corcho granulado plastificado revestido del aglutinante  
de éster vinílico plastificado. Luego estas composiciones  
de corcho granular se moldean en estructuras unidas adecua-



177289

das por cualquiera de los métodos corrientes bien conocidos en la técnica. Así, estas composiciones pueden cargarse en moldes adecuados y someterse a calor y presión, con lo cual se forman las estructuras deseadas. Antes de la operación de moldeo, las composiciones de corcho se mezclan ventajosamente con cualquier conocido lubricante de moldeo.

La dispersión de resina de éster vinílico empleada en la formación de estas composiciones de corcho se preparan con preferencia formando por separado una dispersión acuosa del plastificante de resina con ayuda de emulgentes adecuados, y una dispersión acuosa de la resina del éster vinílico, y luego mezclando las dos dispersiones. En esta operación, es deseable que el pH de la mezcla de dispersiones final sea como de 9 o sólo ligeramente más alto, para que no tenga lugar coagulación apreciable de la dispersión cuando el corcho se reviste de la misma.

La proporción exacta de la fase dispersa con la fase de dispersión en las mezclas finales de estas dispersiones de aglutinante resinoso acuosas puede depender de los ingredientes especiales empleados y del equipo y procedimiento particulares que se empleen para revestir con ellas el corcho granulado plastificado. Sin embargo se ha encontrado preferible para la mayoría de las aplicaciones que esta proporción esté entre 2:5 y 3:5.

Las resinas de ester vinílico para el uso en este invento son las preparadas por la polimerización de ésteres vinílicos monómeros, tales como cloruro vinílico y acetato vinílico, o por la copolimerización de estos monómeros



171289

uno con otro. Esta polimerización puede realizarse por cualquiera de los métodos bien conocidos en la técnica, pero como las resinas se han de emplear últimamente en este invento como dispersiones acuosas, es preferible que los monómeros se polimericen por el llamado procedimiento de dispersión o emulsión y se obtengan como dispersiones acuosas.

Cualquier plastificante adecuado para resinas de éster vinílico que sea virtualmente inmisible con el plastificante del corcho e inerte hacia el corcho puede emplearse para formar el aglutinante resinoso. Así pueden usarse satisfactoriamente plastificantes tales como glicolato butil-ftalil-butílico, ftalato dibutílico, ftalato dioctílico, sebacato dibutílico u otros ésteres orgánicos de alto punto de ebullición. La concentración exacta del plastificante en la composición dependerá en parte del uso final a que deba destinarse la estructura definitiva, del grado de flexibilidad requerido de la composición y de las características físicas del aglutinante resinoso. Sin embargo, se ha comprobado que es preferible que la concentración del plastificante de la resina de la composición de corcho final se mantenga aproximadamente entre 50 y 60 % en peso del peso del aglutinante de la resina en la composición cuando las composiciones de corcho se han de emplear para la formación de cierres de recipiente.

Varios plastificantes o ablandadores pueden emplearse para comunicar la flexibilidad deseada al corcho de estas composiciones. La glicerina es el material preferido para este objeto, pero pueden también emplearse otros



1945

177289

polihidroxi-alkanos, tales como el propilenglicol. En la  
manufactura de composiciones que no se han de usar para ce-  
rrar alimentos y bebidas, puede emplearse etilenglicol o  
dietilenglicol como plastificante en lugar de la glicerina  
5 preferida. La cantidad exacta a emplear de plastificante del  
corcho dependerá, en cierta medida de la flexibilidad desea-  
da en el producto final y a su vez de la resina particular  
empleada como aglutinante y la cantidad de plastificante usa-  
da en la preparación de este aglutinante de resina. Sin em-  
10 bargo, en el uso preferido de estas composiciones de corcho,  
ha resultado preferible que la cantidad de plastificante del  
corcho esté comprendida entre el 10% y el 15% en peso del  
corcho.

En la formación de las dispersiones acuosas  
15 de los aglutinantes de éster vinílico de este invento pueden  
emplearse agentes emulgentes que sean estables en medios al-  
calinos. Así, pueden utilizarse emulgentes tales como alcan-  
laminas, caseinatos alcalinos, sales de hidrocarburos aromá-  
ticos o alifáticos sulfonados u otros emulgentes similares  
20 que son eficaces en medios alcalinos. La concentración exac-  
ta del emulgente empleado en la formación de la dispersión  
del aglutinante de la resina depende en cierta medida de la  
proporción entre fase dispersa y fase de dispersión en el  
sistema disperso, y de los ingredientes exactos que compren-  
25 de la dispersión, pero para la mayoría de los fines ha resul-  
tado preferible que la concentración del emulgente esté com-  
prendida aproximadamente entre 1% y 5% del peso de la dis-  
persión total.

REPLICA FIDELMENTE  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



17 1 38

171289

Las actuales composiciones de corcho pueden modificarse incorporándoles tintes, agentes de blanqueo, pigmentos, materias de carga y similares. Estos modificadores pueden incorporarse a las composiciones por mezcla con el corcho durante la plastificación del mismo, o pueden incorporarse a la dispersión acuosa del aglutinante resinoso. Algunos de los ingredientes modificadores se incorporan más ventajosamente añadiéndolos a uno de los componentes que al otro. Así, cuando se usa un agente de blanqueo, tal como ácido oxálico, se mezcla ventajosamente con la estructura de corcho después que el corcho plastificado se ha revestido del aglutinante resinoso. Por otra parte, la incorporación de pigmentos se realiza más convenientemente añadiendo estos materiales a las dispersiones de aglutinante resinoso antes de mezclarlas con el corcho. La incorporación de lubricantes de moldeo, tales como cera ceresina, cera parafina y similares, se realiza mejor una vez que el aglutinante se ha mezclado por lo menos parcialmente, con el corcho granulado.

Una vez que el aglutinante resinoso y el corcho plastificado se han mezclado completamente y antes de cargar en moldes las composiciones de corcho para moldearlas, es deseable separar de la masa de corcho los componentes volátiles. Esto puede hacerse en cualquiera de las formas conocidas en la técnica para secar cuerpos finamente divididos o granulados, por ejemplo, conduciendo los gránulos de corcho revestidos al través de un secador giratorio que emplee aire caliente como agente se-



171289

19 00

gador.

El procedimiento y las composiciones del presente invento se ilustran con los siguientes ejemplos específicos, en los cuales todas las partes son en peso, salvo que se indique otra cosa.

Ejemplo 1.

Este ejemplo ilustra la formación de gránulos de corcho plastificados.

Los siguientes ingredientes:

180 partes de corcho granulado

25 partes de glicerina

se ponen en un aparato mezclador adecuado. Estos ingredientes se someten luego a mezcla durante un tiempo suficiente para revestir por igual y completamente los gránulos de corcho con el plastificante. Las partículas de corcho plastificado así producidas son adecuadas para la mezcla con el aglutinante resinoso de éster vinílico para preparar las composiciones de corcho de este invento.

Ejemplo 2.

Este ejemplo ilustra la producción de una dispersión acuosa de un aglutinante resinoso de éster vinílico.

Las soluciones siguientes se preparan mezclando los ingredientes indicados durante un periodo de tiempo suficiente para asegurar la solución completa:

Solución a: 195 partes de agua

3 " de trietanolamina

3 " solución de solución de caseína (25%) alcalinizada con amoníaco.



177289

Solución b: 200 partes de glicolato butil-ftalil-butílico

4 partes de ácido oleico

5 Las soluciones a y b se mezclan luego con  
agitación suficiente para dispersar la solución b homogé-  
neamente en la solución a y obtener una emulsión estable.  
Esta emulsión puede llamarse la emulsión del plastifican-  
te de la resina, porque el glicolato butil-ftalil-butili-  
co contenido en esta emulsión es el plastificante para el  
10 aglutinante resinoso de este ejemplo.

Luego el pH de esta emulsión plastificante  
se ajusta a un valor de 9 ó 10, pero no apreciablemente  
mayor de 10, añadiendo más amoníaco si es necesario. 125  
partes de la emulsión de plastificante con su pH ajustado  
15 como se indica, se añaden luego a chorros a 215 partes de  
una emulsión acuosa de cloruro polivinílico que contiene  
52% de peso de sólidos y tiene un pH de 9. Simultáneamente  
con la adición de la emulsión de plastificante a la emul-  
sión de cloruro polivinílico, 25 partes de una solución  
20 de caseína al 25% se añaden a chorros y proporcionalmente  
con la emulsión de plastificante. Los materiales se some-  
ten a vigorosa agitación en todo el transcurso de su mezcla.  
Resulta una dispersión acuosa estable de la resina de clo-  
ruro polivinílico y el plastificante, que luego puede em-  
25 plearse para revestir corcho granulado adecuadamente plas-  
tificado, tal como el preparado con arreglo al ejemplo 1.

En otro caso, las 25 partes de solución de  
caseína se mezclaron primero con la emulsión de plastifi-



177289

cante, y luego esta mezcla se mezcló como se indica con la emulsión de cloruro polivinílico. Resulta una dispersión acuosa estable idéntica a la producida en el caso anterior.

Ejemplo 3.

5 Este ilustra la preparación de corcho granulado plastificado revestido de un aglutinante resinoso de éster vinílico plastificado.

10 180 partes de corcho granulado, preparada según el ejemplo 1, se cargan en un recipiente mezclador adecuado, al que se añaden 300 partes de la emulsión de aglutinante de la resina producida como en el ejemplo 2. Los dos ingredientes se someten luego a mezcla durante un periodo de tiempo suficiente para revestir por completo y por igual el corcho granulado plastificado con el aglutinante resinoso.

15 Luego se incorporan a la mezcla 30 partes de una solución acuosa de ácido oxálico al 10%. Finalmente 5 partes de cera ceresina se mezclan completamente con la composición de corcho en el mezclador. Finalmente, la composición de corcho resultante se liberta en todos los componentes volátiles

20 sometiéndola a una operación de secado en un secador giratorio que emplee aire caliente como medio secador.

25 Resulta una composición de corcho que fluye libremente y que se compone de corcho granulado plastificado a un grado controlado y que está revestida de un aglutinante resinoso plastificado. El aglutinante resinoso y su plastificante son virtualmente inertes con respecto al corcho y a su plastificante. Como consecuencia, el producto de corcho de este ejemplo mantiene su característica física,





171289

171289

den corcho plastificado y un aglutinante resinoso plastifi-  
cado, en el cual los plastificantes del corcho y el aglu-  
tinante resinoso son desemejantes e inertes uno para otro  
y el aglutinante resinoso es inerte con relación al corcho  
5 y a su plastificante. Estas composiciones de corcho mues-  
tran mayor estabilidad en las características físicas que  
las composiciones de corcho similares conocidas hasta ahora.  
Igualmente, estas composiciones son inodoras, insípidas  
y tienen grados de resistencia relativamente altos con res-  
10 pecto a los reactivos ácidos suaves. Estas composiciones  
de corcho pueden emplearse en todas las aplicaciones en que  
se sabe que son útiles composiciones similares de corcho  
granulado, aunque, en especial, son singularmente útiles  
para preparar forros interiores de cápsulas de botellas y  
15 cierres de recipientes.

Esta solicitud, que corresponde a la presen-  
tada en los Estados Unidos de América el 27 de Octubre de  
1944, bajo el nº 560.724, se acoge a los beneficios del  
artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

- O - N O T A - O -

Los puntos de invención propia y nueva que  
se presentan para que sean objeto de esta Patente de Inven-  
ción en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1º. - Un procedimiento de formar composicio-  
25 nes de corcho que contienen corcho granulado, un plastifi-

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



171289

171289

5 cante de corcho y un aglutinante resinoso, caracterizado porque se mezclan uniformemente corcho granulado plastificado con una cantidad controlada del plastificante del corcho, con una dispersión acuosa que comprende una resina de ester vinílico y un plastificante compatible para la misma, siendo este plastificante virtualmente inmisible con el plastificante del corcho y no teniendo acción plastificante sobre el corcho, y después se separan los componentes volátiles de la masa resultante.

10 2º. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º, para formar composiciones de corcho granuladas que fluyen libremente, en el cual se mezcla corcho granulado con aproximadamente 10 a 15% en peso de glicerina y esta mezcla se mezcla con una dispersión acuosa que comprende resina de cloruro vinílico, y entre un 50 y un 60% aproximadamente, referido al peso de la resina, de un ftalato dialcóilico.

15 3º. - Un procedimiento de formar composiciones de corcho.

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

Esta Memoria consta de catorce hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 19 OCT. 1945

P. A.

Alberto de Elizaburu

Por Poder