

P. 4.872

OL. Nº 36274.-Case 9-U

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



73714
1946

24 MAY 1946

173714

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 N A

por VEINTE años

a nombre de THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 1200, Firestone Parkway, Akron, Ohio, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE PREPARAR UNA COMPOSICION
"PLASTICA".

Este invento debido a los Sres. Raymond Clare Brient y Robert James Reid se refiere a composiciones de derivados de caucho que contienen cloro con copolimeros elastoméricos de acrinitrilos y diolefinas conjugadas, y en algunos de sus aspectos mas particulares, a masas plásticas, películas y cuerpos elásticos hechos de tales composiciones.



1946

73714

Los derivados de caucho que contienen cloro tales como el caucho clorado, el caucho hidrociorado y derivados de caucho de tipo intermedio producidos por hidrocioración y cloración sucesivas, son resinas bien conocidas que han encontrado cierto número de aplicaciones prácticas. Pero en estado puro, estas resinas son muy quebradizas, y el descubrimiento de plastificantes eficaces para las mismas, ha constituido un serio problema. De hecho, los cauchos clorados no se han plastificado nunca con buen éxito más allá del grado relativamente ligero requerido para hacerlos adecuados como componentes para películas de pintura; no ha sido practicado por ejemplo, plastificarlos al grado requerido en objetos moldeados en sección gruesa, o requerido en películas de envolver delgadas flexibles e independientes. Las resinas producidas principalmente por hidrocioración se han plastificado algo más extensamente; pero los productos plastificados de este tipo hasta ahora producidos tienden a volverse opacos al estirarlos o someterlos a distorsión.

Los copolímeros elastoméricos de las diolefinas conjugadas con los acrilonitrilos constituyen una clase de cauchos sintéticos bien conocida y de especial excelencia. Pero estos elastomeros, aún más que otros cauchos sintéticos son excesivamente rígidos y no plásticos y deben ablandarse para que los productos vulcanizados hechos con ellos sean lo bastante flexible y elásticos para el uso. Por desgracia los tipos usuales de agentes plastificantes son incompatibles, o sólo difícilmente compatibles con estos elastomeros, y no llegan a plastificarlos a completa satisfacción.



1946

73714

Por consiguiente, es un objeto de este invento ofrecer componentes nuevos y útiles para derivados de caucho que contienen cloro.

Otro objeto es plastificar derivados de caucho que

5

Otro objeto es ofrecer películas para envolver y similares, delgadas y flexibles, independientes, y que no se vuelven opacas que comprenden derivados de caucho con contenido de cloro.

10

Otro objeto es ofrecer artículos moldeados fuertes, resistentes al choque y de sección gruesa que comprenden derivados de caucho con cloro.

Otro objeto es ofrecer nuevos agentes plastificantes para copolímeros elásticos de diolefinas conjugadas con acrilonitrilo.

15

Se ha descubierto por este invento que los derivados de caucho con cloro son compatibles en todas las proporciones con cualesquiera copolímeros elásticos de diolefinas conjugadas con acrilonitrilos, para dar combinaciones homogéneas o establemente heterogéneas. Estas combinaciones se plastifican eficazmente y pueden moldearse en cuerpos que oscilan, con el creciente contenido de elástico entre objetos moldeados duros y resistentes a los choques, productos flexibles completamente elásticos hasta composiciones de caucho

20

plastificadas. Las combinaciones son homogéneas o heterogéneas según la cantidad y naturaleza del copolímero utilizado como se dirá después más extensamente. Las que son homogéneas

25

pueden fundirse o moldearse en otra forma en películas de en-



1946

173714

volver transparentes, extensibles, no elásticas, delgadas e independientes. Las mezclas heterogéneas pueden moldearse o convertirse en otra forma en cuerpos de sección macizo y son por muchos estilos superiores a las mezclas homogéneas para este último propósito.

Los derivados de caucho con cloro que forman un componente principal de las mezclas de este invento pueden dividirse grosso modo en tres tipos que pasan imperceptiblemente uno a otro, a saber, los cauchos clorados, los hidrocioruros de caucho y los hidrocioruros de caucho clorado.

De los cauchos clorados son ejemplos los conocidos productos comerciales llamados "Parlon" y "Duron" (nombres comerciales respectivamente de la Hercules Powder Co. y de la Firestone Tire and Rubber Co.) y se fabrican incorporando cloro a soluciones de caucho natural. El cloro se añade en los dobles enlaces, y en cierta medida reemplaza al hidrógeno en la molécula del caucho. Usualmente se usa cloro suficiente, como un 66% (basado en el peso del caucho) para saturar el caucho por completo; sin embargo, se ha descubierto que pueden lograrse productos adecuados y estables introduciendo como un 56% de cloro, y por tanto debe entenderse que estos cauchos estables incompletamente clorados son también materiales adecuados para la práctica del invento. Los hidrocioruros de caucho se hacen incorporando cloruro de hidrógeno a soluciones de caucho natural, añadiéndose el cloruro de hidrógeno en los dobles enlaces en la molécula de caucho. Los derivados de caucho con cloro intermedios entre los cauchos clorados y los hidrocioruros de caucho pueden prepararse hidrociorando primero cauchos hasta cierto pun-

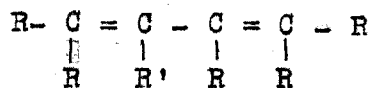


1946

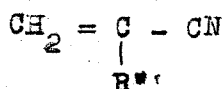
173714

to y completando después la saturación del caucho por clora-
ción, procedimientos que se exponen en la patente de los Es-
tados Unidos a Kutz número 2.331.327. Estas diversas resinas
de caucho varían en propiedades sobre todo en su plasticidad
5 y en la viscosidad de sus soluciones según su exacta compo-
sición e historia. Así, las resinas predominantemente hidro-
cloradas son por naturaleza algo más plásticas que las resinas
predominantemente cloradas y necesitan menos cantidad de elas-
tomero para desarrollar un grado dado de plasticidad en ella.
10 Sin embargo, se ha descubierto que todos estos cauchos clora-
dos son convenientes para el objeto del presente invento.

Los copolímeros elastoméricos que forman los otros
componentes principales de las combinaciones de este invento
pueden ser cualquiera de la clase general de cauchos sintéti-
cos conocidos por los "Buna N", que son copolímeros de diole-
finas conjugadas del tipo
15



con de 10% a 90% aproximadamente, basado en el peso de la dio-
20 lefina conjugada, de acrilonitrilos del tipo:



fórmulas en las cuales:

R representa hidrógeno o un radical metilo.
25 R' representa hidrógeno, cloro o un radical metilo y
R'' representa hidrógeno o un radical metilo, etilo,
propilo, o cloro.

Ejemplos de diolefinas adecuadas son: butadieno; iso-
preno; 1-metil-1 y 3/2 butadieno; 2,3-dimetil-1,3-butadieno. Los



173714

1946

y 2-cloro-1,3-butadieno. Los acrilonitrilos adecuados incluyen acrilonitrilo, acrilonitrilo de metilo, acrilonitrilo de etilo, acrilonitrilo de propilo y acrilonitrilo de cloro. Copolímeros elastoméricos comerciales específicos de este tipo son los conocidos con los nombres de "Perbunan", "Butapreno N" y "Hycar OR", (nombres comerciales respectivamente de la Standard Oil Co., la Firestone Tire & Rubber Co. y la Hycar Chemical Co.)

Se ha hablado antes de combinaciones "homogéneas" y "heterogéneas". Algunos de los elastómeros de diolefina-acrilonitrilo parecen formar soluciones verdaderas homogéneas con caucho clorado. Estas soluciones son muy diáfanas y transparentes y persisten a pesar de la elaboración mecánica de las mezclas. Algunos otros elastómeros parecen formar sistemas polifásicos heterogéneos con caucho clorado. Estos sistemas son usualmente opalescentes, aunque pueden ser ópticamente claros. Tanto si son opalescente como ópticamente claros, estos sistemas polifásicos heterogéneos pueden usualmente descubrirse por el hecho de que su deformación mecánica da por resultado el blanqueo. En general se verá que las combinaciones homogéneas, por ser transparentes serán más adecuadas para producir películas transparentes y similares. Sin embargo, parece que estos productos homogéneos, cuando se moldean en secciones gruesas, son usualmente dimensionalmente inestables, probablemente por cierto efecto de memoria plástica en ellos. Las combinaciones heterogéneas, aunque usualmente menos transparentes tienen las ventajas de ser dimensionalmente estables incluso en secciones gruesas y por tanto se prefieren para la fabricación de objetos macizos.



1946

1 73714

Como era natural esperarlo, las propiedades de las combinaciones de este invento varían considerablemente con la composición exacta e historia del elastomero que entra en ellas. En general, el aumento del contenido de acrilonitrilo en elastomeros por lo demás similares, tiende a la formación de combinaciones homogéneas, a distinción de las heterogéneas, con una disminución correlativa aparente en el efecto plastificador. Así, un elastomero que contenga sólo 15% de un acrilonitrilo tenderá a formar combinaciones heterogéneas, al paso que un elastomero que contenga 40% de un acrilonitrilo tenderá a formar combinaciones homogéneas. Con el uso de una cantidad dada de elastomero un elastomero de mayor contenido de nitrilo ablandará y plastificará una combinación dada en menor grado que un elastomero de menor contenido de acrilonitrilo.

Igualmente la historia manufacturera del elastomero afectará en gran manera a una conducta en las combinaciones del invento. Una variación principal en los procesos habituales de copolimerizar diolefinas con acrilonitrilos consiste en el uso de agentes "modificantes" durante la polimerización, viéndose ejemplos de esta práctica en la patente de los Estados Unidos a Wohlthán número 2.281.613, donde los agentes "modificantes" se llaman agentes "reguladores". Estos agentes modificantes parecen impedir el entrecruzamiento de puente de las cadenas de elastomeros y también parecen dar por resultado productos de peso molecular algo más bajo y de mayor solubilidad y plasticidad. Esta es una técnica bien conocida en la fabricación de elastomeros de este



1946

1 73714

5 tipo general, y los elastomeros producidos de este modo se llamarán en adelante "modificados". En general, los elastomeros modificados tienden a formar combinaciones homogéneas más bien que heterogéneas con derivados de caucho con cloro.

10 Otra variación manufacturera que se encuentra con frecuencia en los diversos elastomeros es la forma de precipitación del copolimero macizo de sus látex. Por ejemplo, en la fabricación de productos comerciales se emplean a menudo sales inorgánicas para coagular los látex, y cierta cantidad de las mismas será arrastrada al elastomero aglomerado. Para muchos de los fines de este invento, estos vestigios de sales inorgánicas son inofensivos. Sin embargo, en los casos en que se desean productos transparentes, tales como películas y similares, las sales inorgánicas producen un aspecto turbio. Por tanto, cuando se desea formar productos transparentes, deben emplearse elastomeros que se hayan precipitado por medios distintos de las sales inorgánicas, por ejemplo, por el uso de alcoholes, cetonas, y similares. Alternativamente, el polimero precipitado debe lavarse a fondo para usarlo en productos transparentes.

25 También los elastomeros del tipo empleado en este invento son muy afectados por la forma de secarse el producto precipitado. Comercialmente estos elastomeros se secan en hornos mediante aire caliente, tratamiento que parece dar por resultado la hiper-polimerización de pequeños núcleos en el elastomero. Estos núcleos hiper-polimerizados aparecen como partículas granulosas en productos transparentes, y por tanto,



73714

para este objeto es preferible emplear elastomeros que no se hayan secado por medio del calor. Una técnica excelente para este objeto implica coagular un látex de elastomero adecuado por medio de un disolvente miscible con agua, como etanol o metil-etil-cetona libre y el elastomero aglomerado del agente acuoso por medios mecánicos, y disolver el elastomero en ulteriores cantidades de un disolvente adecuado miscible con agua tal como metil-etil-cetona. El cemento resultante puede incorporarse a las composiciones de este invento de cualquier manera adecuada. En otra técnica a este mismo fin, el coagulo de elastomero se libera mecánicamente del agente acuoso en todo lo posible, y el coagulo humedo se elabora directamente en una prensa y se combina en los otros ingredientes. La elaboración mecánica expulsa la mayor parte del agua y el resto se evapora por el calor del precisado.

Los elastomeros se protegen usualmente contra la oxidación incorporandoles antioxidantes, muchos de los cuales desarrollan color al envejecer; por tanto, cuando se han de hacer productos transparentes o incoloros, el componente de elastomero debe elaborarse sin la adición de antioxidante, o con la adición de antioxidantes no colorantes. Más adelante se expondrá un antioxidante no colorante adecuado.

Viniendo ahora a la fórmula y combinación de combinaciones según este invento, y ante todo a la fórmula y composición de combinaciones heterogeneas destinadas al moldeo de objetos de sección transversal importante, las fórmulas para este objeto contienen con preferencia desde un 10% a un 50%

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



173714

de elastomero, basado en el peso del derivado de caucho que contiene cloro. Los que contienen en la proximidad de 15% a 30% de elastomero serán composiciones duras, pero se plastificarán no obstante hasta un grado que las hace lo bastante a prueba de choques para su uso en objetos moldeados. Las que contienen de 30% a 50% de elastomero, serán más flexibles. Pueden añadirse ulteriores cantidades de elastomero dando por resultado, cuando se han añadido hasta 80-90% de elastomero, productos a modo de caucho. Estos productos pueden contener hasta un 900% de elastomero basado en la cantidad de derivado de caucho con cloro, y mostrarán una plasticidad manifiestamente mejorada en comparación con elastomero no compuesto.

Como se ha dicho arriba, las composiciones destinadas a moldearse en objetos macizos deben ser con preferencia heterogeneas para asegurar la estabilidad dimensional. Por tanto, está indicado para este objeto el uso de elastomeros no modificados y de elastomeros de bajo contenido de acrilonitrilo. Además, en el caso de combinaciones particulares de derivados de caucho con cloro especiales con elastomeros especiales se verá que la homogeneidad o heterogeneidad de las combinaciones hechas de ellos será determinada en cierta medida por la proporción de ingredientes. Por ejemplo, se verá que los cauchos clorados-hidroclorados tienen un campo de heterogeneidad, incluso con los elastomeros modificados de alto contenido de acrililo, comprendido entre 25% y 50% aproximadamente de elastomero. De hecho un producto excelente (luego descrito en el ejemplo III) está aproximadamente en el limite superior de este campo.



1946

1 73714

5 La manipulación de incorporar el derivado de caucho con cloro al elastomero puede hacerse ventajosamente, por lo menos, en los casos en que desea producir masas no homogéneas por medio de cualquiera de las prensas usuales de trabajar el caucho, tales como prensas de rodillos prensas de Banbury, mezcladores de Baker-Perkins y similares. En tales casos es ventajoso ablandar el caucho clorado mediante un disolvente volátil adecuado antes de someterlo a la operación del prensado. Como es natural, el calor engendrado por esta 10 expulsará, el disolvente.

Viniendo ahora a la formulación de combinaciones homogéneas y particularmente a las combinaciones destinadas a elaborarse en películas de envolver transparentes, los elastomeros modificados y los elastomeros de alto contenido de 15 acrilonitrilo son ingredientes preferidos para este objeto. Sin embargo, en algunos casos, películas hechas de combinaciones heterogéneas pueden hacerse transparentes por laminado o calandrado, y entonces pueden emplearse los elastomeros no modificados y elastomeros de bajo contenido de acrilonitrilo. 20 La cantidad de elastomeros empleada para un efecto plastificante dado será mayor con los elastomeros de alto contenido de acrilonitrilo ya que los mismos tienen menor efecto plastificante.

25 Igualmente, los derivados de caucho predominantemente clorado por ser por naturaleza menos plásticos requerirán mas elastomeros que los derivados de caucho predominantemente hidroclorados y del tipo intermedio. Suponiendo que un caucho clorado directamente tiene que combinarse con un



1946

173714

elastomero modificado con 40% de contenido de acrilnitrilo para el objeto de formar películas, las composiciones optimas contendrán de 70 a 85%, con preferencia de 80 a 85%, de elastomero a base del caucho clorado. Por otra parte, con un caucho clorado-hidroclorado y un elastomero modificado que tenga 25% de acrilnitrilo, el campo optimo será algo mas bajo, del orden de 20 a 40% de elastomero basado en el peso del derivado de caucho. Los arreglos que requieran los materiales variables y los requisitos de los productos finales serán evidentes y podrán ser determinados con precisión por un ensayo preliminar.

La operación unitaria de mezclar estos ingredientes se realiza en la forma más ventajosa disolviendo los materiales en un disolvente mutuo adecuado tal como metil-etil-cetona, ciclo-hexanona, dioxana y similares. Se verá que los dos componentes cooperan efectivamente a la solución uno en otro. Así un caucho clorado puede aparentemente disolverse incompletamente en un disolvente dado, pero al añadir a la solución un elastomero, aparece una solución total y completa agitando vigorosamente. Las soluciones preparadas como se acaba de bosquejar, pueden verse en superficies lisas, secarse y arrancarse para dar películas curadas, transparentes, flexibles, extensibles y no elásticas adecuadas para envolver. Las películas pueden hermetizarse al calor con facilidad y seguridad en maquinaria corriente de empaquetar, y son altamente resistentes al paso de humedad al través de ellas. Por tanto las películas pueden usarse en aplicaciones hasta ahora limitadas exclusi-



173714

vamente a las películas de hidrocloreto de caucho Sin embargo, las películas de este invento son muy superiores a las películas de hidrocloreto de caucho preparadas hasta ahora ya que son extensibles sin perder la transparencia y son también por naturaleza algo más estables al deterioro por la atmósfera y por la luz.

Con referencia ahora a todas las combinaciones de este invento, tanto homogéneas como no homogéneas, estas mezclas se plastificarán eficazmente por su naturaleza sin añadir otros agentes plastificantes, Sin embargo, no se quiere en modo alguno excluir de la finalidad del invento composiciones que contengan tipos corrientes de plastificadores adicionales tales como ftalato dibutilico, fosfato tricresilico, sebacato dibutilico y cualesquiera otros plastificadores similares mutuamente compatibles.

Las combinaciones de este invento pueden también contener agentes de refuerzo tales como los diversos negros, óxido de cinc y similares y quedar reforzadas por ellos. También pueden contener las combinaciones cualesquiera rellenos pigmentos colores e ingredientes usuales y adecuados similares, y además pueden combinarse con resinas naturales o sintéticas adicionales tales como los cloruros y acetatos polivinilicos, resinas fenilicas, resinas de cumarona, resinas sometidas a procedimiento etc.

Aunque las mezclas de este invento son por naturaleza bastante estables contra el deterioro oxidante y actínico incluso en ausencia agente estabilizadores especiales, serán sin embargo adversamente afectadas, por la exposición prolongada



173714

1946

gada a la atmosfera, particularmente cuando el propio tiempo se someten a luz intensa. Por tanto, cuando se prevea que las composiciones se han de usar en estas condiciones, será ventajoso incorporarles agentes estabilizadores adecuados. Un agente especialmente eficaz para este objeto es una combinación de t-butil-estecolato estannoso y bisulfuro didodecílico. Una ventaja especial de este estabilizador es que no se decolora al envejecer lo cual es de gran ventaja en películas de envolver transparentes.

10 También es posible curar en diversos grados el elastomero o el derivado de caucho con cloro o ambos, en las combinaciones del invento.

Esta cura debe realizarse a temperaturas relativamente bajas, por la tendencia del caucho que contiene cloro a descomponerse a altas temperaturas. Esto puede hacerse incorporando aceleradores de temperatura baja, agentes vulcanizadores, etc., a las combinaciones. Igualmente las combinaciones pueden contener agentes "petronizantes" de reacción alcalina (tales como los descritos en la patente de los Estados Unidos de América Nº 2.148.831) para efectuar la cura del derivado de caucho con cloro.

25 Otras combinaciones de este invento se prestan a la elaboración por cualquiera de los dispositivos usados en la técnica de las sustancias plasticas y el caucho. Los materiales pueden moldearse en moldes de compresión o de transferencia. También pueden expulsarse a presión en forma de varillas, tubos o secciones con formas. Pueden calendrarse en hojas, y también friccionalarse sobre soportes de tela y otra



1946 173714

clase. Pueden prepararse como soluciones y aplicarse como capas protectoras y agentes impregnantes en telas, metales, madera, papel, hormigón, etc., o usarse en soluciones de moldeado para preparar películas. Los diversos artículos formados, hojas, figuras, etc., se prestan a las operaciones de montaje y de doblaje, por ejemplo, las telas impregnadas o revestidas a fricción pueden doblarse y adherirse entre sí con calor, presión o ambas cosas. Los materiales pueden también usarse como adherentes para unir caucho, materias plásticas, metal, tela, madera y otras sustancias. Las combinaciones son especialmente adecuadas como una goma de unión para adherir caucho y sustancias plásticas a metal.

Teniendo en cuenta la anterior exposición general, daremos a continuación ejemplos detallados e específicos de la práctica de este invento. Todas las partes dadas son de peso:

EJEMPLO I

Composiciones de moldeo.

Un caucho clorado que tenía 66% de cloro se combinó con diversas proporciones de varios elastómeros de butadieno-acrilonitrilo. En la preparación de esta combinación, el caucho clorado se humedeció primero con un 10% aproximadamente de peso de acetona y se elaboró en una prensa fría de rodillos apretados hasta hacerlo homogéneo. Luego el elastómero se incorporó al caucho clorado, después de lo cual se dejó que aumentara la temperatura de los rodillos hasta expulsar la acetona. Luego cada combinación se moldeó en una placa de 4" en cuadros y 1/16" de grueso por presión entre

73714



C U A D R O I

Partes de copolimero por 100 partes de caucho clorado	Copolimero de butadieno-20% contenido acrilonitrilo no modificado	Copolimero de butadieno-45% contenido acrilonitrilo no modificado
10	---	Heterogeneo, rigido como cartón resistente a los choques dimensionalmente estable.
25	---	Heterogeneo, como cartón, dimensionalmente estable algo flexible
40	---	Heterogeneo resistente a los choques, dimensionalmente estable, flexible
50	Heterogeneo rigido, buena resistencia a los choes	Heterogeneo, facilmente flexible dimensionalmente estable
500	Plastificado, como caucho	Plastificado como caucho

5 CENTIMOS
MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL
1946

- acrilonitrilo empleado.

20% contenido acrilonitrilo
modificado

45% contenido acrilonitrilo
modificado.

homogéneo, dimensionalmente in-
estable, como laca

Homogéneo, dimensionalmente
inestable como laca

Homogéneo, dimensionalmente in-
estable, rigidamente flexible

Homogéneo dimensionalmente in-
estable como laca

Homogéneo, dimensionalmente in-
estable, rigidamente flexible

Homogéneo, dimensionalmente
inestable, rigidamente fle-
xible

Homogéneo flexible

Homogéneo, dimensionalmente
inestable, rigidamente fle-
xible

Plastificado, como caucho

Plastificado como caucho



1946

173714

5 platinas de acero inoxidable a 140°C y a presión de 10.000 lbs. por pulgada cuadrada. Las platinas se enfriaron a 50°C , se aflojó la presión y se quitaron las placas. Las propiedades de cada una de las combinaciones molidas se consignan en el cuadro I junto con la proporción de ingredientes y la naturaleza de elastomero en ellas empleadas.



1946 73714

Por el cuadro se verá que en general se obtuvieron dos tipos de combinaciones, las mezclas homogéneas que en apariencia consisten en dos o más fases íntimamente asociadas. El material polifásico parecía tener la mayor estabilidad dimensional, debido probablemente a cierta especie de efecto de "cuña". Los sistemas homogéneos eran usualmente transparentes y dimensionalmente inestables en forma maciza; las placas moldeadas de estos materiales tendían con el tiempo a arrugarse y ondularse. Así los compuestos homogéneos eran inadecuados como tales para objetos macizos. Sin embargo resultaron adecuados para la fabricación de películas como se dirá luego más extensamente en el ejemplo II. Además estas combinaciones homogéneas pudieron hacerse dimensionalmente estables por la adición de materiales que establecían una fase adicional, tales como relleno, o como se dice detalladamente en el ejemplo V, por la adición de una pequeña cantidad de un elastomero de un tipo que tendía a formar sistemas heterogéneos con el caucho clorado. También se observó una diferencia de conducta, durante la combinación entre las combinaciones homogéneas y heterogéneas. Las homogéneas se pegaban a los rodillos de la prensa y se conducían más o menos como caucho natural; las heterogéneas formaban una cinta suelta que no hacía más que formar lazos al través de los rodillos sin formar un banco en ellos. Por el cuadro se verá que las mezclas más adecuadas para la formación de objetos de sección gruesa son los que contienen elastomero no modificado que dan combinaciones heterogéneas de buena estabilidad dimensional variando desde las sustancias plásticas rígidas a modo de car-



73714

tón resistentes a los choques en los campos de más bajo contenido de copolímeros hasta productos más flexibles en los campos más altos de contenido de copolímeros. Estos productos serían adecuados, por ejemplo, como paneles para celdas de combustible de avión y equipaje; para hojas aisladoras eléctricas, y, en el caso de las más flexibles combinaciones zapatas para palancas de control y similares.

EJEMPLO II

Combinaciones formadoras de películas.

A. Preparación de elastomero sin sal ni núcleos hiperpolimerizados.

Una mezcla de 45 partes de acrilonitrilo y 55 partes de butadieno se polimerizó en emulsión en presencia de un agente modificante pero sin añadir ningún antioxidante.

El latex resultante se coaguló por la cuidadosa adición de una cantidad de alumbre y el coágulo se lavó a fondo con agua. Luego se centrifugó para extraer toda el agua posible y se usó directamente para la preparación de la película como se detalla a continuación.

B. Preparación de la película:

Caucho clorado con 66 % de cloro	100 partes
Elastomero (preparado como se dice en A)	50, 60, 70 u 85 partes
Metil-etil-cetona	400 partes

Se hizo una serie de combinaciones del caucho clorado con el elastomero con arreglo al estado anterior. En cada caso, el elastomero se elaboró en una prensa de rodillos apretados hasta que se expulsó el agua y se evaporó fuera de la masa. El caucho clorado se ablandó luego con una porción



1946

1 73714

de metil-etil-cetona, y se incorporó a la masa produciendo una combinación homogénea. La combinación se quitó de la prensa, se puso en metil-etil-cetona y se dejó esponjar durante 10 minutos, sometiéndose luego a un mezclador de gran velocidad para producir un cemento suave. El cemento se fundió en una máquina de fundir películas con una correa de acero chapeado de cromo con una graduación de cuchillas de .013", dando una película que, cuando se secó, era aproximadamente de 1 mil de grueso. Todas las películas eran brillantemente claras y tenían propiedades tensiles y de alargamiento como se exponen en el cuadro II.

CUADRO II

Partes elastomero por 100 partes caucho clorado.	Fuerza tensil (lb. por pulgada cuadrada)	Alargamiento % a la rotura	Observaciones
50	6.000	40	Nubes al estirar
60	4.200	125	Nubes al estirar
70	5.000	250	Ligeras nubes al estirar
85	4.000	250	Claros al estirar

Estos productos, especialmente los que contenían 70-85 partes de elastomero por 100 partes de caucho clorado, eran admirablemente adecuados como materiales de envolver para artículos sensibles a la humedad, por ser impermeables a la misma, fuertes, extensibles, fáciles y prontamente cerrables al calor en maquinaria corriente de empaquetar y tener propiedades de envejecimiento satisfactorias. Las películas tenían además la ventaja de presentarse claras al esti-



73714

1946

rar. Las películas de hidrocioruro de caucho, hasta ahora los únicos productos comparables con las películas arriba descritas se anublan al estirarse lo cual es indeseable cuando se quiere un aspecto atractivo.

5

E J E M P L O I I I

Composiciones plásticas que contienen hidrocioruro de caucho clorado.

10

En este ejemplo se empleó un hidrocarburo de caucho clorado que se preparó hidrociorando primero caucho bruto hasta un contenido de cloror de 28-29% y clorado luego hasta 48%. El hidrocioruro de caucho clorado se prensó con proporciones variables de diversos copolímeros elastoméricos de butadieno-acrilonitrilo y se moldeó en placas. Las composiciones y propiedades de las placas se consignan en el

15

cuadro III.



CUADRO III

Partes de copolimero por 100 partes de caucho clorado	Copolimero de butadieno-20% contenido acrilonitrilo no modificado	Copolimero de butadieno-45% contenido acrilonitrilo no modificado
15	Heterogeneo, rigidamente flexible, dimensionalmente estable	Heterogeneo, rigidamente flexible, dimensionalmente estable
20	---	---
25	---	Heterogeneo, rigidamente flexible, dimensionalmente estable
35	Heterogeneo, facilmente flexible	---
50	---	Heterogeneo, flexible, dimensionalmente estable
200	---	---

73714



1946

-acrilonitrilo empleado
20% contenido acriloni-
trilo modificado

45% contenido acrilonitrilo mo-
dificado

Homogeneo, flexible, ligeramen-
te inestable dimensionalmente

Homogeneo, inestable dimensio-
nalmente

Heterogeneo, coriáceo

Heterogeneo, dimensionalmente
estable, rigidamente curvable

--

Heterogeneo, dimensionalmente es-
table, rigidamente curvable

Heterogeneo, dimensionalmente es-
table, rigidamente curvable

Heterogeneo, ópticamente claro,
blanquea al doblarlo bursoamente,
producto excelente a modo de celu-
loide

Homogeneo, tenaz, flexible.

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



1946

73714

5 Por el cuadro se verá que las mezclas preparadas con arreglo a este ejemplo se conducen virtualmente lo mismo que las preparadas como se describe en el ejemplo I. Se observará, no obstante, una ligera peculiaridad, porque los elastomeros modificados tienen un campo (aproximadamente 20-50 partes por 100 de caucho clorado) en el cual dan mezclas heterogéneas adecuadas para elaborar objetos moldeados de gran sección. El producto que contenía 50 partes de un elastomero de contenido 45% de acrilonitrilo modificado era especialmente
10 excelente, pues era ópticamente claro y a modo de celuloide. Este producto, por razón de su transparencia, aparecía al principio como una mezcla homogénea, pero era dimensionalmente estable durante un periodo de más de dos años y blanqueaba al doblarlo bruscamente, indicando que era un producto heterogé-
15 nec.

Ejemplo IV

Películas de hidrocloreuro de caucho clorado.

20 Se hizo una serie de películas de combinaciones del mismo hidrocloreuro de caucho empleado en el ejemplo III con diversas proporciones de elastomeros modificados por procedimientos que correspondían exactamente a los descritos en el ejemplo II. Estas composiciones y las propiedades de dichas películas se exponen en el cuadro IV.



1946

73714

C U A D R O I V

Partes elastomero por 100 partes de caucho hidroclorado.	Elastomero empleado 25% contenido acrilonitrilo modificado	empleado 45% contenido acrilonitrilo modificado
5	--	No flexible ni extensible
10	--	Flexible, no extensible
15	Flexible, ligeramente extensible	--
20	Flexible, ligeramente extensible	Flexible, ligeramente extensible
30	Flexible y extensible	--
40	Flexible y extensible	Flexible y extensible

Las películas indicadas en el cuadro IV tienen las mismas excelentes propiedades que caracterizan las películas producidas con arreglo al ejemplo II. Por el cuadro se verá que las películas más deseables eran las que contenían aproximadamente 40 partes de elastomero por 100 partes de caucho clorado-hidroclorado.

Ejemplo V

- 15 Mezclas homogéneas modificadas
Una combinación homogénea del ejemplo I (40 partes de copolimero de 45% de contenido de acrilonitrilo modificado por 100 partes de caucho clorado) 100 partes
- 20 Elastomero de butadieno-acrilonitrilo (25% contenido de acrilonitrilo no modificado) 10 partes

Los ingredientes anteriores se combinaron en una prensa de rodillos y luego se moldearon en hojas de 4" en cuadro



1946

173714

5 y 1/16" de grueso por presión entre platinas de acero inoxidable a 140°C y a presión de 10.000 libras por pulgada cuadrada. Las platinas se enfriaron a 50°C. La presión se aflojó y se quitaron las placas, las cuales fueron dimensionalmente estables en extensos periodos de tiempo.

Ejemplo VI

Revestimiento de telas

"Hycar OR" (elastomero de butadieno-acrilonitrilo fabricado por la Hycar Chemical Co.) 50 partes
10 Caucho hidroclorado clorado (hidroclorado a 29% de cloro y luego clorado a 43% de cloro) 50 partes
Metil-etil-cetona 400 "

15 El "Hycar Or" se sumergió en la metil-etil-cetona y se dejó esponjar unos cuantos minutos. Luego la mezcla se agitó en un mezclador de gran velocidad para producir un cemento uniforme. Se siguió mezclando y se añadió lentamente el caucho hidroclorado clorado. Una tela de algodón se sumergió en la solución, se exprimó y se secó al aire a 70°C durante 15 minutos. La tela resultante quedó efectiva y permanentemente
20 impermeabilizada.

Ejemplo VII

Coronas de ajuste para cierres de hotellas.
Copolimero de butadieno-acrilonitrilo
(45% de acrilonitrilo, modificado) 43 partes
25 Caucho clorado 57 "
Metil-etil-cetona 400 "

El copolimero se sumergió en la metil-etil-cetona y se dejó esponjar durante 10 minutos. Luego el copolimero se lle-



1946

73714

vó a la solución por medio de un mezclador de alta velocidad
 El caucho clorado se incorporó con mezcla continuada, y dió
 un cemento liso que se aplicó sobre un material de papel grueso.
 El material reducido se aplicó a cierres de botellas como coronas de ajuste y se comprobó como cierre hermético en
 5 botellas que contenían salmuera, alcohol, caustico diluido y un aceite vegetal. Los cierres permanecieron eficaces indefinidamente.

Ejemplo VIII

10	Hidrocloruro de caucho	100 partes
	Elastomero de butadieno-acrilonitrilo (25% acrilonitrilo modificado)	40 "
	Benceno	10 "

El hidrocloruro de caucho se humedeció con el benceno y se elaboró en una prensa de rodillos hasta homogeneidad.
 15 Luego se incorporó el elastomero y los rodillos se calentaron para que expulsaran el disolvente. Resultó una combinación heterogénea que se calandró en una hoja de textura un tanto coriácea.

20 Por la descripción general anterior y los ejemplos detallados, es evidente que derivados de caucho con cloro pueden plastificarse con éxito según el presente invento en cualquier grado necesario, abriendo así a estos derivados muchos campos hasta ahora inaccesibles a los mismos, tales como la
 25 fabricación de películas de envolver transparentes, cuerpos plásticos y similares. Pueden formarse cuerpos plásticos de sección gruesa con virtualmente cualquier grado que se desee de dureza, resistencia a los choques, resistencia a la flexión



1946

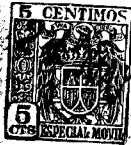
1 73714

etc. y pueden emplearse como materiales para hacer paneles de celdas de combustibles, equipaje, forros químicamente resistentes para depósitos y equipos, material de empaquetadura, zapatas de palanca de control, capas de unión para la adherencia de caucho y similares a metal, etc. Las películas preparadas según este invento son flexibles, extensibles sin rotura o pérdida de transparencia resistentes a la humedad y químicamente estables. Pueden, pues, emplearse para empaquetar materiales y objetos sensibles a la humedad, tales como alimentos deshidratados, máquinas delicadas y componentes de máquinas y similares; y para empaquetar artículos que se deterioran por la pérdida de humedad, por ejemplo, artículos de panadería, alimentos congelados y similares. Las telas, el papel u otros materiales fibrosos revestidos o impregnados con las combinaciones de este invento pueden usarse en prendas impermeables, aparatos de flotación, material de empaquetadura, cierres de recipiente y similares. También estos materiales impregnados pueden doblarse en capas y laminarse para formar paneles y objetos fabricados. Todos los materiales tienen excelente resistencia a los agentes químicos y al fuego y propiedades eléctricas muy ventajosas.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 26 de Febrero de 1944 bajo el número 524.088 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial.

- o - N O T A - o -

Los puntos de invención propia y nueva que se presen-



1946

73714

tan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

5 1º.- Un procedimiento de preparar una composición plástica, caracterizado por el hecho de que comprende mezclar con caucho clorado, caucho hidrociorado o caucho hidrociorado clorado de 10% a 90% (basado en el peso de dicho derivado) de un copolimero elastomérico de una diolefina conjugada con un acrilonitrilo, siendo el contenido de acrilonitrilo del copolimero de 10% a 90%.

10 2º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º, caracterizado por el hecho de que el contenido de acrilonitrilo de copolimero es de 45% aproximadamente.

15 3º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 2º, caracterizado por el hecho de que el derivado de caucho se mezcla con 10-50% del copolimero.

4º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º, caracterizado por el hecho de que un copolimero que tiene un contenido de acrilonitrilo de 40% aproximadamente se mezcla con caucho clorado.

20 5º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 4º, caracterizado por el hecho de que el caucho clorado se mezcla con 70-85% del copolimero.

25 6º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º, caracterizado por el hecho de que un copolimero que tiene un contenido de acrilonitrilo de 25% aproximadamente se mezcla con caucho hidrociorado-clorado.

7º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 6º, en el cual el caucho hidrociorado-clorado se mezcla

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



1946

73714

con 25-40% del copolimero.

8º.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores caracterizado por el hecho de que el copolimero se ha preparado del látex sin sujetarlo a calor seco.

5

9º.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores caracterizado por el hecho de que el copolimero se ha modificado como aquí se define.

10º.- Un procedimiento de preparar una composición plástica.

10

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

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

Madrid, 30 SEP. 1946

P. A.

Alberto de Elzaburu

Por Poder