



PATENTE DE INTRODUCCION

=====  
Ref. DBP 821.423

264151

## Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de un fermentador, para la obtención de goma esponjada, musgosa y celulosa de caucho natural o sintético, así como para la obtención de masas espumosas de materiales sintéticos."

====

*Solicitante:* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

====

- Es conocido el empleo de fermentadores suministradores de ácido carbónico para la fabricación de goma esponjada de bicarbonatos amónicos o alcalinos con los cuales, debido a su mala dispersión en el caucho, no se pueden obtener poros igualados y finos. Para distribuir mejor los bicarbonatos se introdujeron finas molturaciones en agua, respectivamente en aceite mineral según Rubb. Age 63 (1948), 519. Perturbador resultan la activización más o menos fuerte de los aceleradores por estas sales y la rápida difusión del ácido carbónico.
- 5.
- 10.

264151



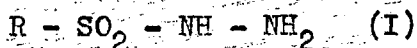
5. En la serie de los fermentadores orgánicos, suministradores de carbono, según Rubb. Age (N.Y.)47,164, es satisfactorio el diazoamidobenzol con respecto a la distribución y la constitución de los poros, conduciendo esto, sin embargo, a destefimientos en las mezclas claras. Durante la descomposición se forma, entre otros, anilina, que, debido a sus propiedades fisiológicas no es deseada en los fabricados terminados.

10. Además, según Ind. Rubb. World 116 (1947) nº 3.369, se describe la dinitrosopentametilenotetramina como fermentador suministrador de nitrógeno, que, sin embargo, en la descomposición en la mezcla vulcanizante, disocia amoniaco además del nitrógeno.

15. Finalmente, también se recomiendan mezclas de úrea y biuret según Rubb. Age 59 (1946) Nr. 4.440 como fermentadores para caucho.

20. Se ha descubierto ahora que los hidrazuros de los ácidos mono ó disulfónicos alifáticos o aromáticos, en caso dado sustituidos, donde uno o ambos átomos de hidrógeno del grupo  $NH_2$  libre pueden estar sustituidos, se pueden emplear en el sentido más amplio como fermentadores para la obtención de goma esponjada, musgosa y celulosa de caucho natural y sintético, así como para la obtención de masas de espumas de cloruro polivinílico, poliestirol, 25. celulosa acetilica, resinas fenol-formaldehido, poliamina y similares.

Entren en consideración los compuestos de las fórmulas generales I hasta IV :

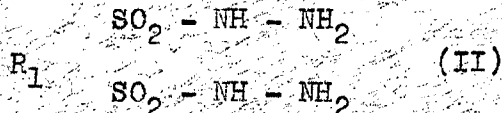


30. R = por ejemplo restos de alquilo, aralquilo, arilo, así

264151



como restos alquilo o halógeno sustituidos correspondientes; restos cicloalquílicos, ar-tetralínicos, dimetilamínicos o dietilamínicos.



5.

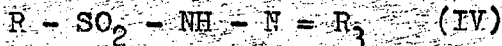
R<sub>1</sub> = por ejemplo restos de alquileo, arileno o restos alquilo- o halogeno-sustituidos; resto naftilénico.



10.

R<sub>2</sub> = por ejemplo restos de alquilo, arilo, ácido alquilo-sulfónico, ácido arilosulfónico, formilo, acetilo, benzoilo.

R = como (I).



15.

R<sub>3</sub> = por ejemplo restos de benzal, isopropilideno o ciclohexilideno ( Restos de benzaldehido, acetona o ciclohexanona). R = igual como (I).

20.

Estos derivados de hidrazuro del ácido sulfónico muestran la propiedad característica que, al calentar, pueden ceder, sin más aditivos, el nitrógeno del agrupamiento hidrazuro en forma elemental y cuantitativa, encontrándose las temperaturas de descomposición de los distintos individual repartida en una amplia zona. Esta descomposición se excita y acelera en forma destacada mediante disolventes que contienen OH, tales como alcoholes alifáticos y agua, especialmente en presencia de cantidades muy reducidas de

25.

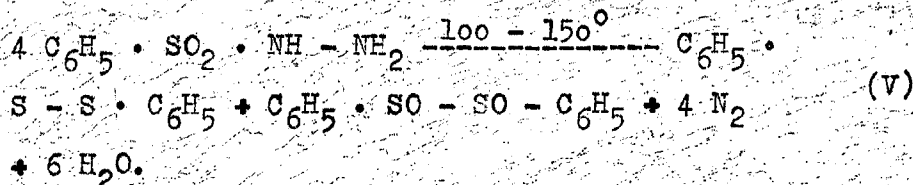
compuestos alcalinos y en presencia de medios de oxidación, entre otros también por el oxígeno del aire. Así, por el ejemplo, el hidrazuro del ácido benzosulfónico suministra, al calentar a 100 hasta 150°, además de la cantidad cuantitativa de nitrógeno elemental, como productos de descomposición el bisulfuro fenílico y bisulfóxido fenílico (vease

30.



J.pr.58, 163, Curtius, Lorenzen). El disulfóxido solo se pudo demostrar en la descomposición térmica del hidrazuro del ácido p-nitrobenzolsulfónico (vease C.1932, I,2835; Rec.Trav.chim.pays bas 51, 299 hasta 319, Witte).

5.



10.

Esta clase de fermentadores se diferencian, por ejemplo en la fabricación de goma esponjosa, de los compuestos diazoamídicos arriba mencionados porque en las mezclas claras no provocan desteñimientos y con respecto a los fermentadores del grupo azodinitrílico producen productos de disociación del tipo disulfúrico y disulfóxido fisiológicamente sin inconveniente alguno. Sobre los aceleradores

15.

de vulcanización aplicados no tienen influencia los hidrazuros del ácido sulfónico, con excepción de los hidrazuros del ácido dialquiloaminosulfónico. Además, las mezclas fabricadas con estos fermentadores corresponden totalmente

20.

a las exigencias con respecto al almacenaje. La elaboración de estos medios en el caucho sintético o natural se efectúa en la forma usual con sencillez y rapidez. La goma esponjosa o musgosa, fabricada con los hidrazuros del ácido sulfónico, es totalmente inodora y muestra una estructura de las

25.

células absolutamente igualada, cuyo tamaño de poros se puede variar arbitrariamente, de manera que se garantiza toda la seguridad para la fabricación de goma esponjosa con estructura de células exactamente determinada, es decir de poros bastos hasta muy finos y con propiedades

30.

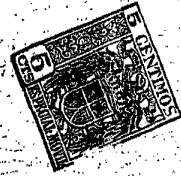
generalmente constantes. La vulcanización de tales mezclas



264151

- se puede efectuar en moldes bajo la prensa a aproximadamente 150° o en marcos al aire a 135° y más. Bajo ambas condiciones se obtiene una goma esponjosa igualmente porosa con una superficie cerrada de unos 1/10 mm que,
5. mediante esmerilado, se puede retirar fácilmente, presentándose por lo tanto el desecho en la fabricación de tales artículos sólo en una escala mínima. Las juntas de goma musgosa, tales como cordones perfilados y redondos de poros muy finos, que hasta ahora solo se podían vulcanizar en
  10. moldes bajo la prensa en longitudes limitadas, se pueden, empleando los hidrazuros del ácido sulfónico como fermentador y sin el empleo de moldes, soplar y vulcanizar en un solo proceso de trabajo continuo y al aire, pudiéndose mantener exactamente el grado del hinchado mediante el
  15. empleo de una presión determinada. La fabricación del caucho celulósico se efectúa en la mayoría de los casos según el proceso de alta presión inyectando nitrógeno durante la vulcanización bajo una presión de 100 atm. en aparatos costosos. La presión de gas elevada, necesaria
  20. para la formación del caucho celulósico, se puede producir con los hidrazuros del ácido sulfónico en la mezcla en el transcurso de la vulcanización. La vulcanización se efectúa entonces en dos etapas empleando medios auxiliares en forma de aparatos sencillos. Aquí se vulcaniza previamente la
  25. mezcla que contiene el fermentador en un molde bajo prensas o en un autoclave bajo presión hasta obtener un estado hermético al gas pero aún moldeable. El molde hermético
  30. al gas, respectivamente la presión en el autoclave evita la expansión de la mezcla respectivamente la fuga de los gases encerrados. Al retirarse la presión se dilata el

264151



- gas bajo formación de células extraordinariamente pequeñas y cerradas y aumentando en muchas veces el volumen original de la mezcla. En la segunda etapa se sigue hinchando la mezcla hinchada, previamente vulcanizada, bien en moldes o en el autoclave, por ejemplo hasta presión atmosférica o a una presión de utilización determinada y simultáneamente se termina de vulcanizar. En igual forma utilizable para la fabricación de goma esponjosa de caucho natural o sintético son por ejemplo el
5. hidrazuro del ácido benzolsulfónico, el hidrazuro del ácido p-toluenosulfónico, el hidrazuro del ácido dimetilo-benzolsulfónico de xilol técnico, el hidrazuro del ácido m-xilolsulfónico, el hidrazuro del ácido  $\beta$ -naftalinsulfónico, el hidrazuro del ácido p-clorobenzolsulfónico, el
10. hidrazuro del ácido 3,4-diclorobenzolsulfónico, el hidrazuro del ácido m-benzoldisulfónico, el hidrazuro del ácido ciclohexansulfónico, el hidrazuro del ácido  $\alpha$ -tetralinsulfónico (mezcla de isómeros  $\alpha + \beta$ ), los hidrazuros del ácido parafina- y isoparafinasulfónicos ( $C_8-C_9$ ) y el
15. hidrazuro del ácido dimetilo- respectivamente dietilo-sulfónico. Los compuestos son también adecuados como hinchadores para la fabricación de cuerpos huecos de caucho, tales como pelotas, inyectores de goma, etc. Comparado con los medios hinchadores conocidos para esta finalidad,
20. tales como nitrito amónico, los nuevos fermentadores tienen la ventaja de que su aplicación se puede efectuar sin agua y que la superficie interior de los cuerpos huecos no es atacada.

30. En forma similar resulta posible, bajo condiciones de trabajo correspondientes y después de seleccionar



- un hidrazuro del ácido sulfónico adecuado, con respecto a su temperatura de descomposición de las fórmulas generales I hasta IV, fabricar masas espumosas de materiales sintéticos, tales como cloruro polivinílico, poliestirol, celulosa acetilica, resinas de fenolformaldehído, poliamidas y similares. Por ejemplo se pueden obtener las espumas de cloruro polivinílico con un peso específico muy reducido con ayuda de estos fermentadores en el proceso de hinchazón por etapas, si se mezclan el cloruro polivinílico, reblandecedor y fermentador del grupo de los hidrazuros del ácido sulfónico con un punto de descomposición de 105 hasta 145° y se calienta en moldes herméticos al gas a 145 hasta 170°. Al abrir el molde después de enfriar a temperatura de ambiente, el material espumoso tiene una fuerte tendencia a aumentar su volumen y se puede retirar fácilmente del molde. El aumento de volumen es de 3 hasta 4 veces el volumen original de la mezcla empleada. Mediante ulterior tratamiento de estas espumas a 100 hasta 125° se logra un ulterior aumento del volumen y, por lo tanto, otra reducción del peso específico. Las masas espumosas así fabricadas con células muy finas y cerradas muestran pesos específicos de 0,1 hasta 0,3.
5. 10. 15. 20.

Los hidrazuros del ácido sulfónico, a obtener en forma conocida (vease J. pr. 58, 166, Curtius, Lorenzen), son casi exclusivamente cuerpos sólidos cristalinos que, en estado puro, son casi inodoros e incoloros y que además muestran en parte solubilidad debida a su constitución en hidrocarburos, tales como bencina o benzol.

En estado seco representan los compuestos, a temperatura normal o moderadamente elevada, cuerpos estables y almacenables que son insensibles a los golpes

25. 30.

264151



ó a la fricción.

Mediante múltiples posibilidades de sustitución en la síntesis de estos derivados hidracínicos, tanto en el componente ácido sulfónico como también en el grupo  $NH_2$  libre aún, reaccionable del resto de hidrazuro, se pueden fabricar fermentadores practicamente para casi cada temperatura de descomposición desde 80 hasta 250°, es decir, para los más distintos procesos técnicos de fabricación de materiales espumosos, lo que se muestra en el ejemplo del hidrazuro del ácido benzolsulfónico.

5.

10.

15.

20.

<u>Compuesto</u>	<u>Fórmula general</u>	<u>Temperatura de descomposición</u> ° C
------------------	------------------------	---

Hidrazuro del ácido benzol-sulfónico	(I)	104
--------------------------------------	-----	-----

Hidrazuro fenílico del ácido benzolsulfónico	(III)	146
--	-------	-----

Hidrazuro del ácido N'-aceto-nilbenzolsulfónico	(IV)	143
---	------	-----

Hidrazuro del ácido m-benzol-disulfónico	(II)	145
--	------	-----

Hidrazuro del ácido N'-acetilbenzolsulfónico	(III)	185
--	-------	-----

Hidrazuro del ácido bisbenzol-sulfónico	(III)	245
---	-------	-----

Ejemplo 1

Mezcla con 65 porcientos en volumen de caucho

25.

100 partes en peso de sheets

10,0 " " " " blanco de cinc

18,0 " " " " aceite mineral

80,0 " " " " creta

1,5 " " " " disulfuro dibenzotiacílico

30.

3,5 " " " " azufre

264151



3,0 partes en peso de ácido estearínico

0,5'-0,4 " " " de hidrazuro del ácido benzolsulfónico

La vulcanización se efectúa a 4 atm. de vapor = 151°, durante 35 minutos en molde cerrado bajo la prensa.

5.	<u>Fermentador</u>	<u>Aumento de vol.</u>	<u>Constitución de los poros</u>
	0,5 partes en peso	175 %	Poros pequeños
	1,0 " " "	320 %	bastantes poros pequeños
	2,0 " " "	550 %	tamaño de poros medianos
	4,0 " " "	950 %	poros grandes

10. Ejemplo 2

Mezcla con 80 porcientos en volumen de caucho.

100,0 partes en peso de sheets

	5,0 " " "	" de aceite mineral
	5,0 " " "	" de vaselina
15.	10,0 " " "	" de blanco de cinc
	40,0 " " "	" de espato pesado
	1,5 " " "	" de disulfuro dibenzotiacílico
	3,5 " " "	" de azufre
	2,0 " " "	" de ácido estearínico
20.	1,0 " " "	" de producto de condensación de ácido graso
	0,33-4,0 " " "	" de hidrazuro del ácido benzol-sulfónico

La vulcanización se efectuó con 4 atm de vapor = 151° durante 35 minutos en molde cerrado bajo la prensa.

25.	<u>Fermentador</u>	<u>Aumento de vol.</u>	<u>Constitución de los poros</u>
	0,33 partes en peso	200 %	poros finos
	1,0 " " "	360 %	-
	2,0 " " "	600 %	-
	4,0 " " "	1.200 %	-



264151

Ejemplo 3

	100,0	partes en peso de	polimerizado de butadienoacri-
			lonitrilo
	2,0	" " "	triclorotiofenol (40 min. en
			cilindros calientes a 90°)
	8,0	" " "	blanco de cinc
5.	2,0	" " "	de azufre
	1,5	" " "	de disulfuro dibenzotiacílico
	30,0	" " "	de éster di-n-butílico del ácido
			ftálico
	10,0	" " "	de factis (sucedáneo del caucho)
	10,0	" " "	de hollín de llama
10.	4,0	" " "	de ácido estearínico
	0,2	" " "	de anilina hexahidroética
	4,0	" " "	de hidrazuro del ácido benzol-
			sulfónico

Valor Defo de la mezcla 700/25

Vulcanización en la prensa : 25 minutos a 100°

15. + 30 minutos a 150°

Aumento de volumen : 350 %

Ejemplo 4

	100,0	partes en peso de	polimerizado de butadieno-
			estírol Defo 250
	10,0	" " "	óxido de cinc, activo
20.	2,5	" " "	azufre
	1,5	" " "	disulfuro dibenzotiacílico
	0,3	" " "	anilina hexahidroética
	15,0	" " "	reblandecedor
	40,0	" " "	creta de sílice
25.	4,0	" " "	ácido estearínico
	4,0	" " "	hidrazuro del ácido benzol-
			sulfónico

Valor Defo de la mezcla 700/27



Vulcanización en la prensa : 20 minutos a 110°  
+ 40 minutos a 150°

Aumento de volumen 450 %

Ejemplo 5

5. En una pasta de 50 partes en peso de cloruro polivinílico y 50 partes de reblandecedor se mezclan en un grupo mezclador adecuado (por ejemplo en un molino de uno o tres cilindros) 12 porcientos en peso de hidrazuro del ácido benzolsulfónico (referido a la pasta) con un punto de descomposición de 103 hasta 104°. A la mezcla se le agregan, para reducir los destefimientos, 4 porcientos en peso de ácido benzoico. Calentando a 145 hasta 160° en un molde cerrado bajo presión y enfriando bajo presión hasta temperatura de ambiente se obtiene un material ligero entremezclado de finísimos poros, cuyo peso específico se encuentra entre 0,15 y 0,2. Introduciendo el cuerpo espumoso en agua hirviendo se puede reducir el peso específico más aún.
- 10.
- 15.

Ejemplo 6

20. En una pasta de 50 partes en peso de cloruro polivinílico y 50 partes en peso de reblandecedor se mezclan, como descrito en el ejemplo 5, 12 hasta 15 porcientos en peso del producto de reacción de hidrazuro del ácido benzolsulfónico y acetona, que posee un punto de descomposición de 142 hasta 144°. En un molde de cierre hermético se calienta la mezcla a 160 hasta 170° bajo presión y manteniendo la presión se enfría hasta temperatura de ambiente. De esta manera se obtiene un material espumoso de cloruro polivinílico de porosidad muy fina, cuyo peso específico oscila entre 0,15 u 0,3 según la
- 25.
- 30.



temperatura de elaboración y adición de fermentador. Mediante ulterior calentamiento libre a 100 hasta 120° se puede reducir más aun el peso específico.

Ejemplo 7

5. Una pasta de 50 partes en peso de cloruro polivinílico y 50 partes de reblandecedor se mezcla con 5 hasta 10 porcientos en peso de hidrazuro del ácido n-butano-1,4-disulfónico con un punto de descomposición de 139 hasta 140°, según el modo de trabajo indicado en el ejemplo 5.
10. Además y para evitar desteffimientos, se agregan durante la deformación de la pasta de 1 hasta 2 porcientos en peso de bicarbonato sódico. La pasta mezclada con fermentador se calienta en un molde de cierre hermético bajo alta presión a 160 hasta 165° y se enfría bajo presión.
15. Se obtiene una espuma clara de cloruro polivinílico de poros muy finos con un peso específico de unos 0,3. Calentando ulteriormente a 100 hasta 120° en forma adecuada se puede reducir aún considerablemente el peso específico.

Ejemplo 8. - Según el ejemplo 5 se mezcla una pasta

20. de 50 partes en peso de cloruro polivinílico y 50 partes en peso de reblandecedor con 10 porcientos en peso de hidrazuro del ácido m-xilolsulfónico y 1 hasta 2 porcientos en peso de bicarbonato sódico. Después de calentar la mezcla a 165° en un molde de cierre hermético y ulterior
25. enfriamiento a temperatura de ambiente bajo presión se obtiene un material ligero de cloruro polivinílico de poros finos con poros cerrados y un peso específico de 0,12 hasta 0,14. Mediante ulterior calentamiento a 100 hasta 120° se puede reducir más aun el peso específico.

30. Ejemplo 9. - 100 partes en peso de poliestirol, que

264151



5. antes se molturó muy finamente, se mezcla a temperatura de ambiente en un molino de bolas con 7,6 partes en peso de hidrazuro benzolsulfónico. A continuación se vierte la mezcla en un molde de cierre hermético y se calienta bajo presión de 200 hasta 300 kg/cm<sup>2</sup> a 140°. Después se enfría a presión a unos 40° y se desmoldea. Colocando la pieza prensada en aire de 100 hasta 120° se obtiene un material ligero de estructura de poros muy finos, un peso específico de 0,2 g por cm<sup>3</sup> y una resistencia a la presión de 24 kg/cm<sup>2</sup>.

10.

Ejemplo 10.

15. 70 partes en peso de celulosa acetilica con un contenido acetilico de 52 hasta 53 % de ácido acético se tratan en un amasador con 30 partes en peso de acetona aumentándose la temperatura (hasta 120°). La masa se mezcla a continuación en un tren de cilindros a 50 hasta 60° con 12 porcientos en peso de hidrazuro benzolsulfónico, calculado sobre la cantidad de celulosa acetilica empleada. La piel de laminación obtenida se calienta, después de desmenuzar, en un molde de cierre hermético bajo una presión de 200 hasta 300 kg/cm<sup>2</sup> a 140° y bajo presión se vuelve a enfriar. Después de desmoldear se coloca la pieza prensada llena de burbujitas de gas finisimas durante breve tiempo en un armario calentador a 100 hasta 120°. De esta manera se obtiene un material ligero de reducido peso específico.

20.

25.

NOTA

30. 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

264151



en cuanto no alteren su principio fundamental y, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España : "Procedimiento para la obtención de un fermentador,

5. para la obtención de goma esponjada, musgosa y celulosa de caucho natural o sintético, así como para la obtención de masas espumosas de materiales sintéticos", caracterizándose por lo siguiente :

10. 1. Procedimiento para la obtención de un fermentador, para la obtención de goma esponjada, musgosa y celulosa de caucho natural o sintético, así como para la obtención de masas espumosas de materiales sintéticos, caracterizado porque se emplean hidrazuros de ácidos sulfónicos alifáticos o aromáticos, pudiendo uno o ambos

15. átomos de hidrógeno del grupo  $NH_2$  libre estar sustituidos, como fermentadores para la obtención de goma esponjada, musgosa y celulosa de caucho natural o sintético, así como para la obtención de masas espumosas de materiales sintéticos.

20. 2. Procedimiento para la obtención de un fermentador, para la obtención de goma esponjada, musgosa y celulosa de caucho natural o sintético, así como para la obtención de masas espumosas de materiales sintéticos; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria que consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

1901

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GOMEZ ACEBO Y MODA  
P. P.