

JO.-

286 783



286 783

Memoria Descriptiva

para

una Patente de Invención
por veinte años en España.

a favor de

la r.s. KASPAR WINKLER & CO. INHABER DR. SCHENKER WINKLER
(sociedad suiza)

residente en

Zürich (Suiza) Geerenweg, 9

por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA MODIFICACION DE LAS PROPIEDADES DE
FLUIDEZ DE MATERIAS CAPACES DE FLUIR, ADECUADAS, COMO AGLU
TINANTES Y ANALOGOS"

=====

INVENTOR: Herbert Schreiber (alemán)

=====

PRIORIDAD: Solicitud patente suiza núm. 729/62
del 22 de Enero de 1.962

=====



286783

5 El presente invento se refiere a un procedimiento, que ofrece la posibilidad de modificar las propiedades de fluidez de materias adecuada y ventajosamente para la aplicación técnica. Especialmente permite el procedimiento según el invento la disminución, supresión o inversión de la usual dependencia entre viscosidad y temperatura. Además se produce un aumento de la viscosidad.

10 El procedimiento se caracteriza porque las materias a modificar en sus propiedades de fluidez son introducidas en una mezcla con sustancias macromoleculares de partículas finas, débilmente enlazadas en red, inchables tridimensionalmente, cuya capacidad de hinchazón en este sistema aumenta con temperatura creciente; preferentemente el aumento deberá ser reversible.

15 La preparación de la mezcla puede efectuarse de diferentes maneras, por ejemplo, pueden agregarse las sustancias macromoleculares en forma de finas partículas, que ya muestran el tamaño definitivo de las partículas, a la materia a modificar y dentro de ella se produce el hinchamiento. Sin embargo, las sustancias macromoleculares pueden hacerse hinchar primeramente en cualquier tamaño de partícula en el líquido a modificar y desmenuzarles seguidamente en estado hinchado. Otro método de trabajo especialmente ventajoso consiste en preparar las sustancias macromoleculares por polimerización o poli-

20



286783

condensación directamente en el líquido a modificar y eventual-
mente a continuación desmenuzarles al tamaño correspondiente de
partículas. Además, las sustancias macromoleculares pueden hin-
chase en un líquido adicional y en esta forma pueden incorporarse
5 se al material a modificar.

Las sustancias macromoleculares débilmente enla-
zadas en red, empleadas según el invento, pueden prepararse de
manera usual por policondensación, polimerización, poliadición
o por transformación de sustancias naturales. Productos macromole-
10 culares obtenidos por vía puramente sintética, débilmente enla-
zados en red, se prefieren por razón de la regulación adecuada
de las reacciones de obtención; además es ventajoso que resulten
muy uniformes. El débil enlace en red puede conseguirse por utili-
zación simultánea de compuestos polifuncionales en la prepara-
15 ción de las sustancias macromoleculares o por reacción posterior
de polímeros lineales con sustancias polifuncionales. El grado
de enlace en red puede regularse a voluntad por la cantidad de
las sustancias polifuncionales incorporadas.

Las sustancias macromoleculares débilmente enla-
20 zadas en red pueden obtenerse preferentemente por polimerización,
respectivamente por copolimerización de compuestos olefínicamente
insaturados en presencia de medios enlazadores en red. Son com-
puestos olefínicamente insaturados adecuados, por ejemplo, olefi-
nas como etileno, propileno, butileno, isobutileno, butadieno,
25 isopreno; cloropreno, cloruro de vinilo, viniléter, viniléster,
estirolo y alquilestiroles; carbonácidos insaturados como ácido



286783

acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido fumárico
o ácido maléinico, así como sus derivados como los anhídridos,
ésteres, amidas o sales. Son adecuados como medios de enlace
en red los compuestos con por lo menos 2 dobles enlaces poli-
5 merizables, por ejemplo divinilbenzol, derivados de ácidos in-
saturados de alcoholes polivalentes o insaturados o aminas co-
mo glicoldimetacrilato, alilmetacrilato, β -aliloxietilacri-
lato, metilen-bis-acrilamida, β -viniloxietilacrilato, así como
sus anhídridos o sus sales con metales polivalentes, además po-
10 límeros con grupos olefínicamente insaturados, por ejemplo, los
polimerizados y polimerizados mixtos del butadieno o isopreno
con alto contenido de grupos de vinilo o poliéster insaturados
por ejemplo, de glicol y ácido maléinico, o polimerizados que
se obtienen por polimerización aniónica o catiónica de alila-
15 crilato, vinilacrilato, β -viniloxietilacrilato, ó -metacri-
lato. En determinadas condiciones, conocidas en sí, de polimeri-
zación, también pueden ser eficaces diolefinas monómeras conju-
gadas como butadieno e isopreno como medios de enlace en red.
También por empleo de iniciadores y/o reguladores de transfe-
20 rencia polifundionales o insaturados en algunos casos puede con-
seguirse un débil enlace en red. Además es posible el enlace
en red por tratamiento químico posterior o radiación rica en
energía.

La elección de la sustancia macromolecular dé-
25 bilmente enlazada en red se rige en primera línea por la mate-
ria básica, cuya conducta de fluidez deba modificarse, especial



286783

mente según qué buen medio hinchador es esta materia básica para la sustancia macromolecular. Naturalmente que la sustancia macromolecular también tiene que mostrar una suficiente estabilidad térmica y de envejecimiento. Para conseguir un hinchamiento óptimo según el invento, el grado máximo de hinchazón debe importar por lo menos 1. El grado máximo de hinchazón indica cuántas partes de peso de medio hinchador puede absorber una parte de peso de sustancia macromolecular libre de disolvente. El mismo se mide dejando hincharse una determinada cantidad de la correspondiente sustancia hasta el establecimiento de un equilibrio, separando el medio hinchador excedente y determinando después el incremento de peso.

La hinchabilidad de una sustancia en una determinada materia básica, así como la estabilidad a la temperatura del hinchamiento puede variarse según el efecto deseable, incorporando en la sustancia macromolecular, sustancias monómeras con aquellos grupos que reducen la solubilidad en el correspondiente sistema. En general son adecuados para ello aquellos monómeros, cuyo homopolimerizado es insoluble en el sistema. Para conseguir un adecuado grado de hinchazón con marcha de temperatura deseada, sin embargo, también puede modificarse el sistema líquido, agregándose, por ejemplo, a un buen disolvente ciertas cantidades de no disolventes, resultando un mal disolvente, que ocasiona el hinchamiento deseado.

Las necesarias partículas finas del polimerizado pueden obtenerse de cualquier modo deseado. Por ejemplo,

5 83

286783

5 pueden obtenerse por molturación de polimerizado en trozos en estado seco o también en estado hinchado, pudiendo ser obtenido el polimerizado hinchado también por polimerización directa de disolución o por enlace en red posterior de un compuesto macromolecular lineal en estado disuelto. Por polimerización de emulsión y en circunstancias por polimerización perlada o polimerización de precipitación se obtiene inmediatamente el tamaño de partículas requerido. Las dispersiones de polimerizado pueden elaborarse dentro de materias líquidas, evaporándose el agua simultánea o seguidamente. Los polimerizados, sin embargo, también pueden aislarse primeramente por precipitación o desecación y después elaborarse dentro.

15 En tales materias fluidas, que no sean por sí mismas medios hinchadores, la sustancia macromolecular también puede hincharse en otro líquido y agregarse en estado hinchado.

20 La cantidad a utilizar de sustancia macromolecular puede variar según las circunstancias. En general se consiguen buenos resultados con concentraciones de la sustancia macromolecular de aproximadamente 10 a 200% de aquella cantidad, que es capaz de absorber el medio hinchador existente en su totalidad con máximo hinchamiento.

25 El procedimiento según el invento puede emplearse con ventaja en numerosas masas empleadas técnicamente, en las que el usual descenso de viscosidad es molesto con creciente temperatura. Entre otros es adecuado en medios de pintura y mordientes, por ejemplo lacas que secan al horno, sistemas



286783

sin disolvente como resinas de poliéster insaturadas y semejantes. Por combinación de buenos medios hinchadores fácilmente volátiles y malos hinchadores difícilmente volátiles el límite de fluidez puede rebajarse temporalmente durante el secado, por lo que se consigue un curso especialmente liso. En contraposición a otros medios espesadores como bentonita, la adición según el invento es por sí misma formadora de película, de modo que no se empeoran las propiedades de formación de película. Por la adición de las sustancias macromoleculares se impide además el depósito de pigmentos.

En betunes, alquitranes, peces y ceras se elevan los puntos de reblandecimiento por el aditivo según el invento. En este caso es especialmente ventajoso incorporar la sustancia macromolecular en estado hinchado con aceite o disolvente. Así por ejemplo, de betún o alquitrán pueden prepararse masas blandas que no fluyen a temperaturas más altas y por ello resultan adecuadas especialmente bien para cartones de techar, revestimientos de carreteras, masas para calafatear o masas de relleno de juntas.

Otras aplicaciones para las masas según el invento resultan en cementos, mástiques y masas para juntas, especialmente cuando éstos tengan que trabajarse en frío. Por el establecimiento de un alto límite de fluidez éstos pueden introducirse fácilmente sin que se desprendan fluyendo, a temperatura más alta.

En estas aplicaciones pueden tener efectos fa



vorables las materias rellenas adicionales, por ejemplo, amianto, bentonita o ácido silícico coloidal.

Los siguientes ejemplos ilustran el procedimiento según el invento y los productos obtenibles por el mismo.

Preparado 1: Obtención de polistírol enlazado en red por polimerización perlada.

En 2875 ml. de agua destilada que contienen disueltos 2 g. de un medio enlazador en red (alquilsulfato secundario) y 25 g. de un polimerizado mixto de alto valor molecular de metacrilato sódico y metilmetacrilato se dispersa íntimamente la mezcla de 750 g. de estírol, 3,75 g. de butandiol dimetacrilato y 7,5 g. de peróxido de benzoilo con una sirena mezcladora de alto número de revoluciones. La mezcla se calienta agitando enseguida a 45°. En el transcurso de una hora se aumenta la temperatura a 90° y a esta altura se deja durante 7 horas. Después se enfría, se acidula con ácido clorhídrico y el polimerizado perlado de grano muy fino se aspira y seca. Rendimiento 685 g. El polimerizado algo concrecionado se tritura en un molino de bolas.

Preparado 2: Obtención de polistírol enlazado en red por polimerización de emulsión.

En un recipiente agitador se disuelve 100 g. de ácido esteárico en 3000 g. de agua destilada y 24 g. de amoníaco al 25% calentando. Después de disolución completa se agrega 8 g. de persulfato potásico, 12 g. de carbonato sódico



286783

5 hidrogenado y una mezcla de 1996 g. de estírol y 4 g. de dimetaacrilato de glicol y se polimeriza la mezcla bajo nitrógeno durante 8 horas a 60°. Se obtiene una dispersión muy finamente dispersa con un residuo seco de 40%. Para la ulterior elaboración el polimerizado puede aislarse por desecación de la dispersión y molerse.

10 Ejemplo 1: El polimerizado perlado obtenido como preparado 1 se disuelve en concentraciones de 5,9 y 15 por ciento de peso en Shell Dutrex 3 (Dutrex 3 es un extracto aromático de aceite mineral; punto de inflamación 157°, punto de stock -35°, punto de anilina -9,2°). Para el hinchamiento total del polimerizado se calentaron las mezclas con agitación a 120°. La viscosidad de las mezclas se midió a 20, 50, 100 y 150° con un viscosímetro Brookfield tipo HBT con diferente número de revoluciones. Los resultados son observables en las 15 figuras 2 a 4. La fig. 1 muestra la viscosidad del aceite puro.

La mezcla según el invento es adecuada como base para masas de mástique y de juntas.

20 Ejemplo 2: El polimerizado obtenido como preparado 1 se disolvió en mezclas de Dutrex 3 y Shell Carnea aceite 31 (peso específico 0,937, punto de inflamación 187°, punto de stock -30°, viscosidad a 50°, 4,5 Engler) según la siguiente tabla, como en el ejemplo 1, y se midió. Los resultados de las mediciones de viscosidad se reproducen en las 25 figuras 5 a 8.



286783

Composición (% de peso)

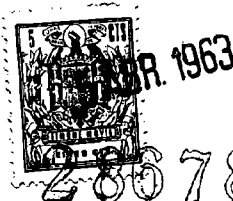
<u>Dutrex 3</u>	<u>Aceite Carnea 31</u>	<u>Polistírol</u>	<u>Figura</u>
90	10	-	5
85	10	5	6
81	10	9	7
76	10	14	8

Ejemplo 3: En 90 partes de peso de Shell Dutrex 3, a cerca de 130° se dejaron gotear agitando 25 partes de peso de la dispersión de polistírol obtenida como preparado 2. El agua contenida en la dispersión se evapora enseguida con fuerte espumación. El polimerizado hinchado se distribuye muy finamente en el aceite. Seguidamente todavía se calienta durante breve tiempo a 180°.

La mezcla homogénea tiene un contenido de polimerizado de 10%. Una prueba se precipita por dilución con petroléter y se seca. El polimerizado aislado muestra en benzol a 20° un hinchamiento máximo de 20 a 21 g. de benzol/g. de polimerizado. 10% del polimerizado es soluble en benzol.

Las viscosidades de la mezcla con Dutrex 3 se midieron a 20, 40, 60, 80 y 100° con el viscosímetro Brookfield HBT, husillo 4. Los resultados están contenidos en la figura 9.

Ejemplo 4: 10 g. del polistírol, obtenido como preparado 1, se hinchan y dispersan en una mezcla de 81 g. de Shell Dutrex 3 y 9 g. de aceite Carnea Shell 31 a 100°.



Las viscosidades de las mezclas se miden con el viscosímetro Brookfield con el cuerpo medidor TA.

<u>Revoluciones minuto</u>	<u>Viscosidad Poise</u>		
	<u>20°</u>	<u>60°</u>	<u>100°</u>
100	34	17	15
20	52	40	37
5	85	88	86
2,5	115	140	140

Ejemplo 5: 14,3 g. de polistírol, obtenido como preparado 1, se hinchan y dispersan en una mezcla de 48 g. de dibutilftalato y 40 g. de aceite Shell Carnea 31 a 100°. Las viscosidades se miden como en el ejemplo 4.

<u>Revoluciones minuto</u>	<u>Viscosidad Poise</u>		
	<u>24°</u>	<u>60°</u>	<u>100°</u>
100	38	35	35
20	73	80	90
5	150	190	230
2,5	230	310	390
1	410	600	800

Ejemplo 6: 15 g. del polistírol, obtenido como preparado 1, se dispersan a 100° en una mezcla de 68 g. de Shell Dutrex 3 y 17 g. de aceite Shell Carnea 31. Las viscosidades se miden como en el ejemplo 4.



286783

<u>Revoluciones minuto</u>	<u>Viscosidad Poise</u>		
	<u>20°</u>	<u>60°</u>	<u>100°</u>
100	104	47	45
20	190	114	113
5	340	275	320
1	780	890	1140

Ejemplo 7: 2 g. de butendiol-dimetacrilato, 18 g. de estírol, 80 g. de dibutilftalato y 0,18 g. de peróxido de dibenzoilo se polimerizan durante 2,5 horas a 60°, 20 horas a 65° y 9 horas a 80°. Se forma un gel blando. El polimerizado precipitable con metanol importa 19,4%. Contiene 3% componentes solubles en benzol. La hinchabilidad del polimerizado enlazado en red, en benzol importa 11,6 g. de benzol/g de polimerizado. El gel se diluye con 300 ml. de cloruro de metileno y después se muele con una sirena mezcladora. Seguidamente se evapora a 100° el cloruro de metileno. El residuo forma una masa elástica-plástica.

60 g. de esta masa se diluyen con 40 g. de aceite Shell Carnea 31. Las viscosidades de la mezcla se midieron con el viscosímetro Brookfield HBT a 20° y 100° con el cuerpo medidor T-B.

<u>Revoluciones por minuto</u>	<u>Viscosidad Poise</u>	
	<u>20°</u>	<u>100°</u>
100	4,6	7,0
50	5,8	9,9
20	8,8	16
10	11	24



286783

El producto así preparado puede emplearse como base para cementos, mástiques o aglutinantes.

=====



N O T A
= = = = =

La presente patente de invención comprende las siguientes reivindicaciones:

5 1.- Procedimiento para la modificación de las propiedades de fluidez de materias capaces de fluir, adecuadas como aglutinantes y análogos, caracterizado porque las materias a modificar en sus propiedades de fluidez se incorporan a una mezcla con sustancias macromoleculares, de partículas finas, débilmente enlazadas en red, hinchables tridimensionalmente, cuya capacidad de hincharse aumenta con temperatura creciente.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las sustancias macromoleculares, que están enlazadas en red, tanto que ya no sean solubles en la materia a modificar, pero todavía sean hinchables tridimensionalmente, se llevan a hincharse en esta última en forma finamente dividida.

20 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque sustancias macromoleculares, que están enlazadas en red, tanto que ya no sean solubles en la materia a modificar, pero todavía sean hinchables tridimensionalmente, se hinchan en esta última en cualquier tamaño de partícula deseado y seguidamente se desmenuzan en estado hinchado.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1,



286783

caracterizado porque las sustancias macromoleculares se preparan por polimerización o policondensación directamente en la materia a modificar y eventualmente se desmenuzan seguidamente.

5 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las sustancias macromoleculares se hinchan en un líquido adicional y en esta forma se incorporan en la materia a modificar.

10 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque como sustancia macromolecular débilmente enlazada en red se utiliza una sustancia cuyo grado máximo de hinchamiento sea como mínimo 1.

15 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la sustancia macromolecular débilmente enlazada en red se emplea en una cantidad de 10 a 200% de aquella cantidad que es capaz de absorber con hinchamiento máximo el medio hinchador existente en su totalidad.

20 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la capacidad de hincharse de la sustancia macromolecular aumenta reversiblemente.

 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la materia a modificar es el material de partida para un medio de pintura o mordiente.

25 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque se utiliza, como sustancia macromolecular débilmente enlazada en red, una sustancia cuyo grado máxi



286783

mo de hinchamiento es como mínimo 1.

5 11.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la sustancia macromolecular débilmente enlazada en red se utiliza en una cantidad de 10 a 200% de aquella cantidad, que es capaz de absorber, con hinchamiento máximo, el medio hinchador existente totalmente.

12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la materia a modificar es una masa de cemento, mástique, masa de junta o masa de revestimiento.

10 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque se utiliza, como sustancia macromolecular débilmente enlazada en red, una sustancia cuyo grado máximo de hinchamiento es como mínimo 1.

15 14.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque se emplea la sustancia macromolecular, débilmente enlazada en red en una cantidad de por lo menos 100% de aquella cantidad que, como máximo hinchamiento, es capaz de absorber el medio hinchador existente totalmente.

20 15.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la materia a modificar es cera, betún u otra masa de pez o alquitrán.

25 16.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque se emplea, como sustancia macromolecular débilmente enlazada en red, una sustancia cuyo grado máximo de hinchamiento es como mínimo 1.

17.- Procedimiento según la reivindicación 15,



286783

caracterizado porque se utiliza la sustancia macromolecular débilmente enlazada en red en una cantidad de 10 a 200% de aquella cantidad que con máximo hinchamiento es capaz de absorber el medio hinchador existente en su totalidad.

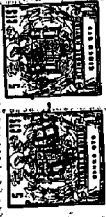
5 18.- Procedimiento para la modificación de las propiedades de fluidez de materias capaces de fluir, adecuadas, como aglutinantes y análogos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva y se ilustra con los planos que a la misma se acompañan.

10 Consta la presente memoria de diecisiete hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 5 ABR. 1963

CARLOS ROEB



286783

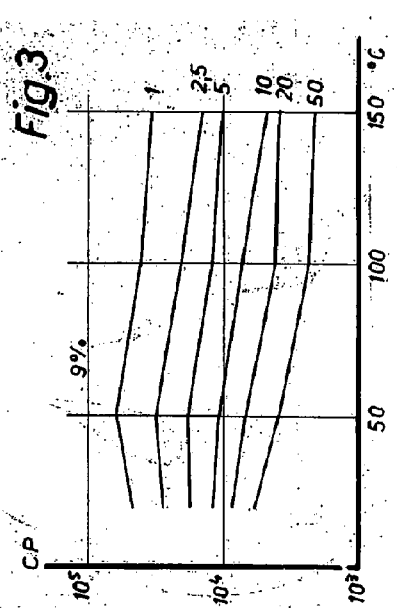
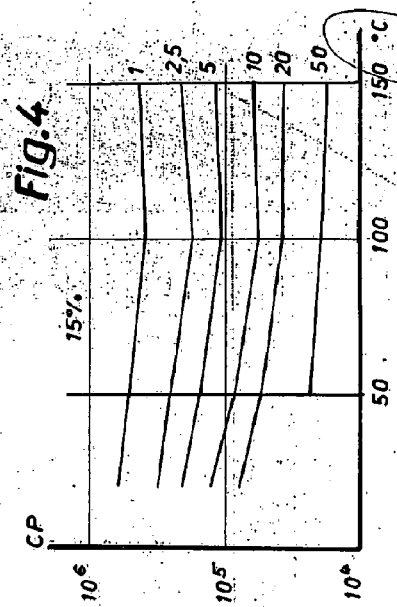
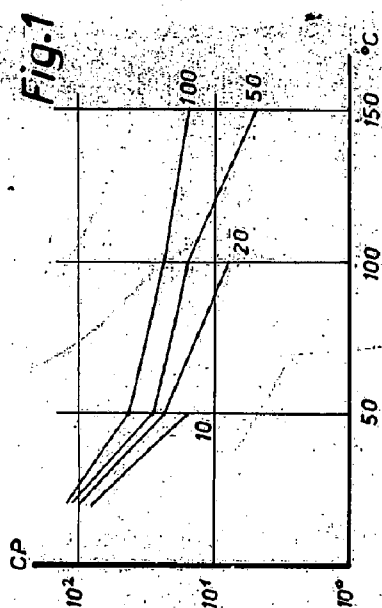
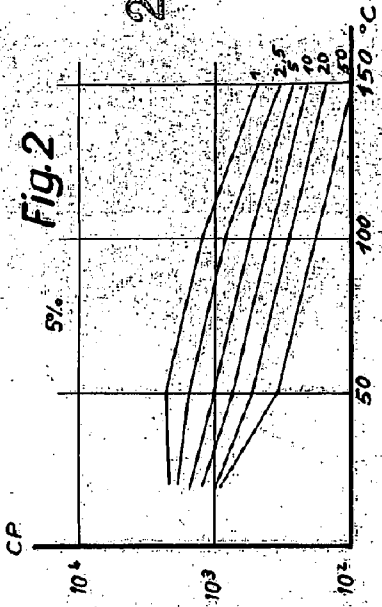
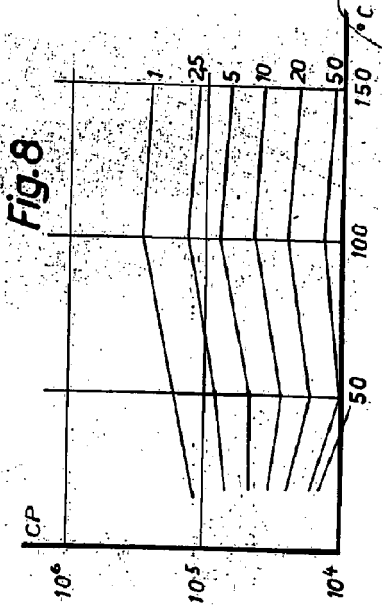
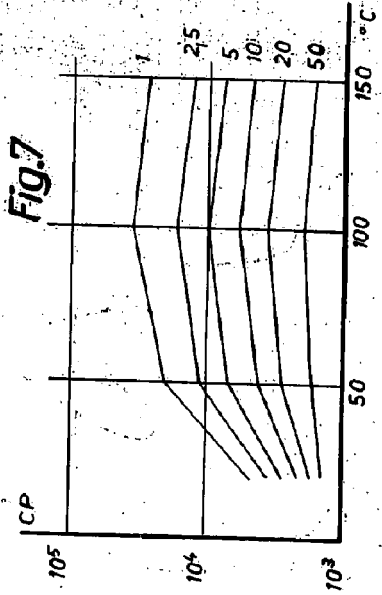
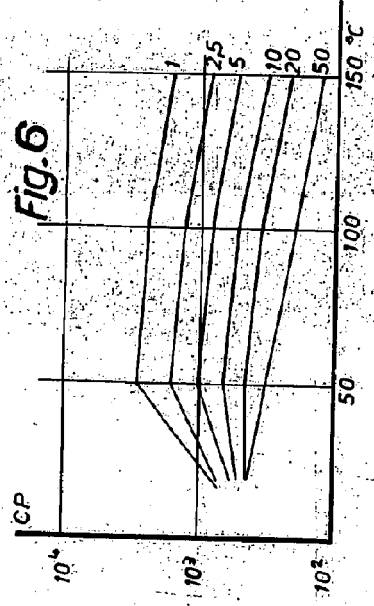
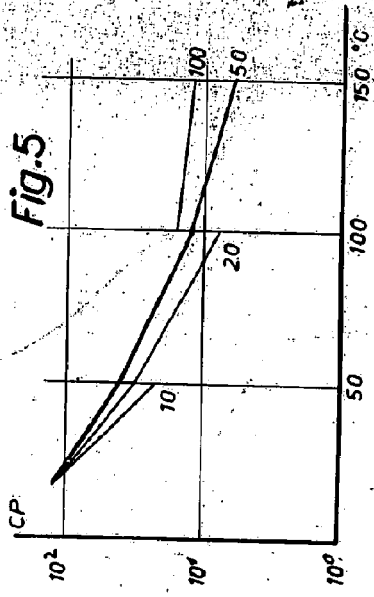
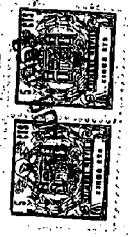
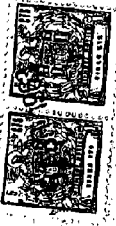


FIG. 1-4
C. ROSS ROEB

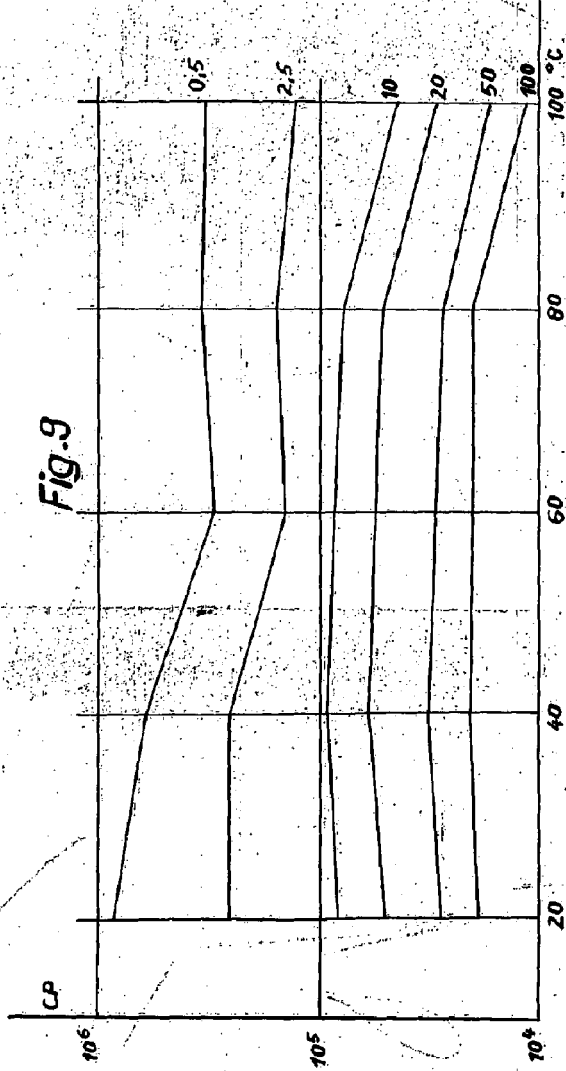


286783

ESCALA INMUTABLE
CARTAS PÓES



286783



ESCALA VARIABLE

CIEN LOS FOROS