



PATENTE DE INVENCION

Your ref: RH/GE/6722/63.

296604

296604

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la producción de composiciones
selladoras"

=====

Solicitante: THE INTERNATIONAL SYNTHETIC RUBBER COMPANY LIMITED
entidad inglesa, residente en Brunswick House,
Brunswick Place, Southampton, Hampshire,
Inglaterra.

=====

Esta invención se relaciona con un pro-
cedimiento para proporcionar perfeccionadas composi-
ciones selladoras, tales como masillas u otros mas-
tiques.

5.

La masilla se emplea, entre otras cosas,



5. para sostener y sellar vidrios de ventana en armazones, pudiendo consistir en una mezcla de aceite de linaza y blanco de España o yeso blanco. Cuando se cierra herméticamente en un recipiente, fuera de su contacto con el aire, la masilla permanecerá virtualmente inafectada. Tras su aplicación a un armazón de ventana con el fin de sostener una lámina de vidrio en su posición, y para sellar los bordes de la lámina a fin de impedir el paso de agua y aire
10. entre la lámina y el armazón, la masilla se pone en contacto con el oxígeno del aire, que reacciona con el aceite de linaza y endurece la masilla, formando un aglutinante firme para retener el vidrio en su posición. Es deseable que la masilla permenezca suficientemente blanda y flexible de manera que la aglutinación o unión entre ella y el vidrio, y entre ella y el armazón, no resulte adversamente afectada por dilatación y contracción debidas a variaciones de temperatura, o por vibración de la estructura,
15. debida por ejemplo a fuertes vientos o intenso tráfico en las cercanías. Sin embargo, la reacción del aceite de linaza con el oxígeno del aire avanza rebasando la etapa o fase en la que el aceite puede actuar como aglutinante firme y flexible del blanco de España. El aceite de linaza reacciona tanto, que la masilla se torna quebradiza y al cabo de un periodo de tiempo la tira de dicha masilla se agrieta y se interrumpe el cierre hermético o sellado entre ella y el vidrio y el armazón.

30. Un objeto de la presente invención es



296604

una forma perfeccionada de masilla de aceite de linaza, que permanece flexible durante un periodo de tiempo mucho más prolongado de exposición al oxígeno del aire.

5. Se ha descubierto ahora la posibilidad de emplear una amplia variedad de aceites para formular selladores de alta calidad, siempre que se incorpore un polibutadieno en los aceites. Mediante una adecuada elección del aceite y una correcta formulación del sellador, pueden obtenerse muy buenas propiedades en cuanto a resistencia a ácidos y álcalis, flexibilidad y retención de ésta tras envejecimiento. Así, las propiedades de la masilla clásica de aceite de linaza pueden mejorarse considerablemente, y como algunos de los aceites son con siderablemente más económicos que el de linaza, pueden formularse mastiques a un costo muy bajo.
- 10.
- 15.

20. De acuerdo con la invención, proporcionamos una composición selladora que comprende un po libutadieno disuelto o íntimamente incorporado en un aceite, en el que el polímero es soluble o parcialmente soluble, y un rellenedor, tal como yeso blanco o, en algunas circunstancias arcilla.

25. Los aceites que pueden emplearse en el procedimiento de esta invención son aquellos en los que es soluble el polibutadieno. Tales aceites pueden ser vegetales, tales como el de linaza, el de habas de soja, de palma, de girasol, de azafran, de colza y similares, o aceites derivados de aceites vegetales, tales como el de ricino deshidrata-

30.



296604

- do; aceites marinos, tales como el de hígado de bacalao o de esperma; o aceites minerales de carácter esencialmente parafínico, nafténico o aromático, o varias mezclas complejas de ellos. "Aceite marino",
5. tal como aquí se emplea, indica un aceite obtenido de materia viviente del mar. Los aceites a emplear en la práctica dependen de consideraciones tales como precio, color viscosidad, contenido volátil y estabilidad respecto a los ácidos y álcalis, todas
10. las cuales afectarán al rendimiento del sellador producido.

- El polibutadieno empleado en el procedimiento de la invención ha de ser tal que pueda disolverse en el aceite o mezclarse íntimamente con el mismo, ya sea en presencia o en ausencia de un
15. rellenedor tal como el blanco de España. Un polibutadieno particularmente adecuado es el preparado mediante la polimerización de butadieno empleando un catalizador de alquilo lítico. Tal polibutadieno contiene aproximadamente un 90% de enlaces 1,4 que se dividen aproximadamente por igual en configuraciones cis y trans. Es sustancialmente inramificado, exento de gel y fácilmente soluble en los
20. aceites.

- Pueden emplearse copolímeros de butadieno con otros monómeros vinilos, pero generalmente es deseable mantener una proporción baja de tales monómeros, de manera que las propiedades del polímero sean favorables en cuanto a solubilidad y
25. retención de la flexibilidad tras envejecer. Monó-
- 30.



296604

5. meros típicos que pueden emplearse entales copolí-
meros son el estireno, tolueno vinilo, benceno di-
vinilo o diolefinas conjugadas, tales como isopre-
no o cloroprenos. La porción polibutadieno de ta-
les copolímeros deberá exceder generalmente del 70%
molar. Preferiblemente, los copolímeros tienen con-
figuraciones estéricas similares y ausencia de ra-
mificación y gel, como es el caso de los homopolí-
meros.

10. El polímero se incorpora muy convenien-
temente disolviéndolo en el aceite, y cuando tiene
lugar la solución a elevada temperatura, puede for-
marse un copolímero de injerto particularmente ven-
tajoso con el aceite. Esta mezcla puede mezclarse
15. luego con un rellenedor tal como blanco de España,
por métodos conocidos en el arte, si se desea.

20. Las ventajas obtenidas con el uso de
polibutadienos predominantemente 1,4 son numerosas.
Por ejemplo, se ha observado que tras su exposición
al oxígeno atmosférico, como ocurre en el uso nor-
mal de los armazones de ventanas, el material retie-
ne su flexibilidad durante un periodo de tiempo mu-
cho más prolongado y muestra una tendencia mucho me-
nor a agrietarse o contraerse respecto al vidrio o
25. a la madera, tras su exposición a los agentes atmos-
féricos o vibraciones de la estructura. Así, el ma-
terial que contiene polibutadieno posee una duración
más prolongada en servicio que las masillas clásicas.

30. Otra ventaja es la de que, como el acei-
te que contiene polibutadieno es más viscoso que



296604

el aceite crudo, la masilla terminada muestra mucho menos tendencia a extenderse o hundirse antes de endurecerse, con relación a la masilla normal.

5. Además, la resistencia al agua y a los álcalis de la masilla que contiene polibutadieno resulta mejorada respecto a la de la masilla normal de aceite de linaza. Esto seguramente se debe a la naturaleza hidrocarburada del polímero incorporado y al hecho de que no contiene ningún grupo hidrolizable.

10. Otra ventaja más es la de la masilla que contiene polibutadieno posee una mayor solidez y por consiguiente puede emplearse para sostener vidrio en estructuras metálicas de ventana, para las cuales la masilla normal es totalmente inadecuada.

15. Los siguientes ejemplos servirán para ilustrar la invención. Salvo indicación en contrario, las partes son en peso.

20. EJEMPLO 1

Se produjeron 12 diferentes composiciones selladoras de acuerdo con la siguiente formulación. Se empleó un aceite o mezcla de ellos diferentes para cada una de las 12 composiciones selladoras:

25. 80 partes Yeso blanco (Snowcal Superfine 7/ml, expedido por la Cement Marketing Board)
30. 5 partes Polibutadieno (Intene 35S, polibutadieno polimerizado)

296604



con alquiler lítico y expen-
dido por la International
Synthetic Rubber Co. Ltd.)

5. 15 partes Aceite (véase mas adelante)
 0,2 parte Acido oleico

Las composiciones selladoras 1 a 6 esta-
ban basadas en los seis siguientes aceites diferentes:

1. Aceite de linaza (refinado con ál-
 calis)
10. 2. Aceite de habas de soja (refinado
 con álcalis)
3. Aceite de hígado de bacalao refina-
 do y desodorizado.
4. Parafina líquida
15. 5. Aceite mineral nafténico
6. Un aceite mineral aromático

Las composiciones selladoras 7 a 10 con-
tenían ciertas combinaciones de estos aceites en una
relación 50-50 como sigue:

20. 7. Aceite de linaza/un aceite mineral
 nafténico.
8. Aceite de haba de sojas/un aceite
 mineral nafténico.
9. Aceite de habas de soja/un aceite
 mineral aromático.
25. 10. Aceite de hígado de bacalao/un acei-
 te mineral nafténico.

- En las composiciones selladoras 11 el
aceite empleado fué de linaza y 5 partes del blanco
de yeso fueron sustituidas por óxido de cinc.
- 30.

296604



En la composición selladora 12, el aceite empleado fué de habas de soja y se sustituyeron 5 partes del yeso blanco por óxido de cinc.

5. Estos selladores polibutadiénicos fueron comparados con cuatro materiales selladores clásicos, como sigue:

13. Una masilla clásica para ventana metálica.
14. Un mastique de grado para pistola, basado en aceite.
15. Un mastique de destilación de caucho butílico.
16. Un mastique conteniendo un 5% de caucho butílico.

15. Los 16 materiales fueron sometidos a la misma serie de ensayos bajo condiciones idénticas.

Se determinaron las siguientes propiedades:

- a) Facilidad de aplicación.
- b) Color.
20. c) Envejecimiento acelerado a 70°C durante una semana, en cuanto a color, y retención de flexibilidad. Se determinó la flexibilidad aplicando una tira del material de 101,6 X 25,4 X 3,8 mm. a una lámina de aluminio y doblando dicha lámina sobre un mandril de 31,75 mm. después de envejecer.
25. d) Envejecimiento acelerado a 100°C durante una semana.
- e) Resistencia a un 2% de álcali. Inmersión durante una semana.
30. f) Resistencia a un 1% de ácido acético.



10 Piv

298604



	Facilidad de aplicación	Color	Envejecimiento una semana a 70°C	Flexibilidad	Envejecimiento una semana a 100°C	Flexibilidad	Resistencia a álcalis 2% NaOH 1 semana	Resistencia a ácidos 1% acético, 1 semana	Superficie ataca	Normal
1 Aceite linaza	M. Buena	Natural	Amarillo pálido	Superficie agrietada	Amarillo pálido	Superficie agrietada	Perfecta	"	"	Normal
2 Aceite soja	"	"	M. Blanco	"	"	"	"	"	"	Superficie muy viscosa
3 Aceite hígado bacalao	Buena, rígida	"	Amarillo	1 pequeña grieta	Naranja	Fallo	Reblandecimiento superficial	"	"	Algo viscoso
4 Parafina líquida	Buena	"	M. Blanco	Grieta superficial prof.	Amarillo	Grieta superficial profunda	"	"	"	Normal
5 Aceite mineral nafténico	"	"	"	Perfecta	"	"	"	"	"	"
6 Aceite mineral aromático	M. Rígida	Pardo claro	Pardo	"	Pardo	Perfecta	"	"	"	Algo arrugado
7 Linaza/aceite nafténico	M. Buena	Natural	Amarillo	Superf. Agrietada.	Amarillo	Superf. Agrietada.	"	"	"	Normal
8 Soja/aceite nafténico	"	"	M. Blanco	"	"	"	"	"	"	"
9 Soja/aceite aromático	"	"	Pardo	Perfecta	"	"	"	"	"	"
10 Hígado bacalao/aceite nafténico	Buena, rígida	"	M. Blanco	"	Pardo	Perfecta	"	"	"	"
11 Linaza/éxido. ZN	M. Buena	Blanco	Amar. Pal.	Sup. Agriet.	Pardo claro	Sup. Agrietada	"	"	"	"
12 Soja/aceite nafténico/IMO	"	"	M. Blanco	Perfecta	M. Blanco	Grieta superficial profunda.	"	"	"	"
13 Masilla ventana metálica	Viscosa	"	"	Fallo	"	Fallo	"	"	"	"
14 Masique aceite grado pasta	Muy viscosa	"	"	"	"	"	Muy blanda, falló parcial	"	"	"
15 Masique destilado caucho butílico	"	"	"	Perfecta	"	"	Perfecta	"	"	Superf. atacada
16 Masique caucho butílico 5%	Viscosa	"	"	Sup. Agriet.	"	"	Reblandecimiento superficial	"	"	"

Aspecto tras meteorización exterior 2 semanas con una ción ensayo.

296604



Inmersión durante una semana.

- g) Resistencia a los agentes atmosféricos exteriores.

5. Los resultados de estos ensayos se indican en la adjunta tabla.

10. Es evidente por estos resultados que las composiciones polibutadiénicas son superiores en muchos aspectos a los materiales clásicos. Esto es particularmente así en lo que respecta al ataque por ácidos y álcalis, como así mismo a la retención de la flexibilidad tras el envejecimiento, propiedad de extraordinaria importancia en los selladores. Así, las formulaciones polibutadiénicas 3, 5, 6, 9, 10 y 12 son muy flexibles después de un envejecimiento acelerado de una semana a 70°C, mientras que las composiciones 6 y 10 son todavía flexibles aún después de una semana a 100°C; a excepción de la composición 3, las composiciones polibutadiénicas que fallan a 100°C, lo hacen solo por agrietamiento superficial, permaneciendo flexible la masa del mastique y la adherencia al sustrato es buena. Con materiales clásicos, falla la totalidad del mastique, produciendo una completa rotura del sellador.

25. La incorporación de polibutadieno en mastiques y selladores comunica, como puede verse, unas mejoras muy valiosas a los materiales.



296604

EJEMPLO 2

5. Se introdujeron en un reactor continuo a 80°C, 28 partes de 1,3 butadieno, 75 partes de exano y 0,02 parte de butilo lítico, con un tiempo de permanencia de 5 horas. La separación del exano produjo 23,5 partes de polímero con una viscosidad intrínseca en benceno a 20°C, de 1,5. Se cargaron 90 partes de aceite de linaza crudo en un recipiente equipado con agitador y medios para calentar. Se calentó el aceite a 100°C, y se cortaron 10 partes de polibutadieno preparado y se añadieron en porciones de aceite. Después de agitar durante 2 horas a 100°C, se había disuelto por completo el polímero. Se mezclaron 18 partes de esta solución con 82 partes de yeso blanco en una mezcladora con palas en Z para dar un material semejante a la masilla normal de aceite de linaza y dotada de propiedades ventajosas.

EJEMPLO 3

20. Se repitió el ejemplo 2, con la excepción de que se mezclaron 16 partes de la solución con 84 partes de yeso blanco. Se obtuvieron de nuevo propiedades ventajosas.

EJEMPLO 4

25. Se repitió el ejemplo 2, con la excepción de que se mezclaron 14 partes de la solución con 86 partes de yeso blanco. Se obtuvieron de nuevo propiedades ventajosas.

EJEMPLO 5

30. Se repitió el ejemplo 2, con la excep-

296604



ción de que se disolvieron 15 partes de polibutadieno en 85 partes de aceite de linaza crudo. Se obtuvieron de nuevo propiedades ventajosas.

EJEMPLO 6

5. Se repitió el ejemplo 2, con la excepción de que se disolvieron 5 partes de polibutadieno polimerizado en 95 partes de aceite de linaza crudo. Se obtuvieron de nuevo propiedades ventajosas.

EJEMPLO 7

10. Se preparó un polímero de butadieno como se describe en el ejemplo 2, con la excepción de que el material de alimentación constaba de 25 partes de butadieno, 75 partes de exano, 0,05 parte de benceno divinilo y 0,02 parte de butilo lítico. Se produjo una composición a partir de estos materiales como en el ejemplo 3. Se obtuvieron de nuevo propiedades ventajosas.

EJEMPLO 8

15. Se incorporó en una composición de masilla según el ejemplo 3, un copolímero que incluía 86 partes de butadieno y 14 partes de estireno preparado con el uso de catalizadores de alquilo lítico en forma similar a la descrita. Se obtuvieron de nuevo propiedades ventajosas.

N O T A

20. 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
- 25.
- 30.



- modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Inglaterra con fecha 19 de febrero de 1963, nº 6722/63 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COMPOSICIONES SELLADORAS"; caracterizándose por lo siguiente:
5. 1ª - Procedimiento para la producción de composiciones selladoras, caracterizado por comprender, el disolver o incorporar íntimamente, un polibutadieno en un aceite en el que el polímero sea soluble, y añadir un rellenedor.
10. 2ª - Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el rellenedor es yeso blanco.
15. 3ª - Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el aceite es un aceite vegetal.
20. 4ª - Procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizado porque el aceite es de linaza, de habas de soja, de palma, de girasol, de azafrán, de colza o de ricino deshidratado.
25. 5ª - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el aceite es un aceite obtenido de seres vivientes en el mar.
30. 6ª - Procedimiento, según la reivindicación



ción 5, caracterizado porque el aceite es de hígado de bacalao o de esperma.

7ª - Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el aceite es parafínico, nafténico, o mineral aromático.

8ª - Procedimiento, según reivindicación 1 caracterizado porque el polibutadieno es un homopolímero.

9ª - Procedimiento, según reivindicaciones 1 y 8 caracterizado porque el polibutadieno contiene sustancialmente un 90% de enlaces 1,4, que se dividen sensiblemente por igual en configuraciones cis y trans.

10ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 8 y 9 caracterizado porque el polibutadieno se prepara mediante la polimerización de butadieno en presencia de un catalizador de alquilo lítico.

11ª - Procedimiento para la producción de composiciones selladoras, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

THE INTERNATIONAL SYNTHETIC RUBBER

COMPANY LIMITED.

19 FEB 1964

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET