

PATENTE DE INVENCIÓN

Ref: Your Order No.FA/18599-Case 2007.

308454

Memoria Descriptiva
sobre

"Procedimiento de preparación de composiciones
que contienen polímeros polisulfurados".

Solicitante: W.R.GRACE & CO., entidad norteamericana, residente
en 62 Whittemore Avenue, Cambridge 40, Massachusetts,
EE.UU. de A.

Esta invención se relaciona con composiciones
que contienen polímeros polisulfurados.

Los polímeros polisulfurados líquidos que pue-
den curarse en materiales de caucho se han vendido
5. profusamente con el nombre comercial de "Thiokol".

**POOR
QUALITY**



Los polímeros de caucho curados son inertes respecto al aceite y la mayoría de los disolventes, son tenaces y resistentes y conservan su flexibilidad a temperaturas extremadamente bajas, Además, son impermeables a los gases y a la humedad y capaces de adherirse a diversos materiales tales como vidrio, metales, plásticos, madera, cuero y tejido. Debido a estas valiosas propiedades, se han empleado mucho como materiales de calafateo, sellado, revestimiento e impregnación.

Hasta ahora los polímeros polisulfurados líquidos curables han sido vendidos principalmente como sistemas de dos componentes, es decir el propio polímero y un agente de curado para el mismo. Cada componente va individualmente envasado. Cuando se mezclan los dos componentes, la resultante mezcla tiene ordinariamente una vida activa inferior a 24 horas. Tales sistemas de dos componentes tienen las inherentes desventajas de que cada componente ha de envasarse separadamente y que los dos componentes han de mezclarse en el lugar donde se van a emplear.

La presente invención proporciona una composición polimera polisulfurada líquida y curable que puede prepararse y almacenarse en un solo envase. Las composiciones de la invención comprenden un polímero polisulfurado líquido que es un mercaptano polifuncional que contiene enlaces disulfuros recurrentes en el que hay dispersas partículas de óxido de cinc que llevan un revestimiento de un adhesivo soluble en agua, y partículas de una criba molecular que llevan absor-

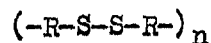
3 084542



bida una amina que, junto con el óxido de cinc, es capaz de curar al mercaptano polifuncional. Tales composiciones son sustancialmente estables en ausencia de humedad, pero al exponerse a un ^{medio} húmedo, tal como el aire atmosférico, la humedad disuelve lentamente al revestimiento adhesivo situado sobre las partículas de óxido de cinc y, juntamente con ellas la humedad desplaza a la amina en la criba molecular. El óxido de cinc y amina desprendidos se combinan luego para curar el polímero líquido en un sólido de caucho.

Las nuevas composiciones pueden prepararse mezclando partículas de óxido de cinc con una solución acuosa del adhesivo soluble en agua que contiene un agente humectante, hasta que las partículas sean minuciosamente humedecidas por la solución; secando las partículas y dispersando las partículas revestidas y las partículas de la criba molecular que tienen la amina adsorbida en ellas, en el polímero polisulfurado líquido.

El polímero polisulfurado líquido usado es un dimercaptano fabricado en forma líquida y capaz de ser polimerizado mediante adecuados curativos en un caucho tenaz. Es un mercaptano polifuncional que contiene enlaces disulfuros (-S-S-) recurrentes. A veces se representa por la fórmula:

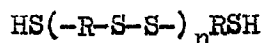


entendiéndose que los polímeros líquidos polisulfurados comerciales ordinariamente contienen grupos tioles (-SH) que pueden sustituirse en parte, si así se desea,



por grupos terminales alquilos, arilos, hidroxilos, alilos y carboxilos.

5. Los polímeros líquidos polisulfurados adecuados para su empleo en la presente invención incluyen los descritos en un artículo de Jorczak y colaboradores, publicado en "Industrial and Engineering Chemistry", volumen 43, página 324, febrero de 1951. Este artículo se refiere a la patente estadounidense número 2.466.963, que describe también adecuados polímeros polisulfurados líquidos. Preferiblemente, los polímeros tienen la fórmula:



10. en la que n es un número entero de 3 por lo menos, por ejemplo de 3 a 100, preferiblemente de 10 a 70 y especialmente de 20 a 45, y R es un radical del tipo descrito en el artículo de Jorczak y colaboradores. R es preferiblemente un radical de fórmula $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_4-$. Estos polímeros polisulfurados líquidos son obtenibles con proporciones variables de trifuncionalidad y todos parecen ser adecuados para su empleo en la presente invención.
- 15.
- 20.

25. El óxido de cinc empleado puede ser el compuesto puro o cualquiera de varios productos comerciales que contengan pequeñas cantidades de impurezas. El tamaño de las partículas del óxido de cinc revestidas deberá ser, naturalmente, tal que pueden dispersarse uniformemente en el polímero líquido. El óxido de cinc comercialmente obtenible puede ser satisfactorio, pero es generalmente deseable moler con bolas el material de óxido de cinc durante 24 horas antes del revesti-
- 30.

308454

- 5 -

22



- miento. Un excesivo molido con bolas no es perjudicial. La cantidad de óxido de cinc empleada depende del ritmo de curado que se desee. Generalmente son preferibles unas cantidades del orden del 30 al 85% en peso aproximadamente del polímero polisulfurado líquido. El adhesivo empleado para revestir las partículas de óxido de cinc ha de ser soluble en agua. Adhesivos adecuados incluyen a la cola animal, resinas sintéticas tales como alcohol polivinílico y poliacrílate sódico y adhesivos vegetales tales como fécula, dextrina, y gomas naturales como la goma de tragacanto y la goma arábica. La cantidad de adhesivo empleada para revestir las partículas de óxido de cinc será adecuadamente del 0,5 al 2,0% en peso aproximadamente del óxido de cinc. Un adhesivo empleado en cantidades inferiores al 0,5% no puede revestir suficientemente las partículas de óxido de cinc, mientras que unas cantidades de adhesivo superiores al 2,0% producen generalmente unos revestimientos que son tan gruesos que causan unos ritmos de curado indeseablemente lentos para la mayoría de los fines.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

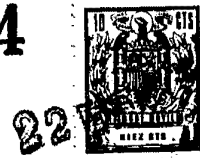
- Para revestir las partículas de óxido de cinc, se disuelve primeramente el adhesivo en agua. Deberá añadirse un agente humectante a la solución de adhesivo para proporcionar un revestimiento mas uniforme y continuo del adhesivo sobre las partículas de óxido de cinc. Representativos de tales agentes humectantes son los jabones, detergentes y agentes de acción superficial como por ejemplo el sulfonato alquil-benceno-sódico, sales sódicas polimerizadas de ácido
- 25.
- 30.



- alquil-naftaleno-sulfónico, poliacrilato sódico (que es el preferido) y el ester dioctílico del ácido sódico-sulfosuccínico. Las partículas de óxido de cinc se revisten luego con la solución de adhesivo. Esto
5. puede efectuarse por cualquier método convencional, tal como pulverización o simple adición del óxido de cinc a la solución adhesiva con mezclado, preferiblemente ~~a~~ elevada velocidad. Puede conseguirse un rápido mezclado mediante el empleo de equipo convencional,
10. tal como una mezcladora "Eppenback" o "Lightning". Las partículas de óxido de cinc revestidas en húmedo se secan luego a una elevada temperatura, por ejemplo de 90 a 180°C aproximadamente.
15. La amina empleada es del tipo que activa el óxido de cinc para acelerar el ritmo de curado del polímero polisulfuro líquido. Representativas de estas aminas son las amina trietanólica, tetramina trietilénica (que es la preferida), triamina dietilénica, amina dibutílica y piperidina. La amina se inactiva
20. mediante empleo de una criba molecular. Las cribas moleculares son aluminio-silicatos metálicos cristalinos sintéticos pertenecientes a una clase de minerales conocidos por zeolitas. Estos materiales experimentan deshidratación con poco o ningún cambio en su estructura cristalina. Los cristales deshidratados presentan la forma de panal con cavidades regularmente espaciadas y entrelazadas por canales de dimensiones moleculares. Esta red de poros y cavidades uniformes comprende casi un 50% del volumen total de los cristales.
25. Las cavidades vacías de estas cribas moleculares
- 30.

3 08454

- 7 -



- res deshidratadas o activadas tienen una fuerte tendencia a capturar de nuevo las moléculas de agua que han sido suprimidas. Si no se halla presente ningún agua, aceptarán cualesquiera moléculas que sean suficientemente pequeñas para pasar a través de los poros a la cavidad de absorción. Para inactivar la amina, puede emplearse cualquier método convencional que adsorba la amina en la criba molecular deshidratada. La criba molecular cargada de amina es un polvo fino que
- 5.
- 10.
- 15.
- tenga preferiblemente un tamaño de partícula de 1 a 5 micras aproximadamente. La propia criba molecular es un material inerte y ejerce poco o ningún efecto sobre las propiedades de la composición. La cantidad de amina empleada depende principalmente de la cantidad de óxido de cinc que se emplee. Generalmente, son satisfactorias unas proporciones de amina del 2 al 10%, aproximadamente del peso del óxido de cinc.

- Además del agente de curado, pueden incorporarse en la composición diversos materiales auxiliares, tales como rellenos, pigmentos y agentes de refuerzo, por ejemplo sulfato de bario, carbonato de calcio, dióxido de silicio, óxido de titanio, bentonita y silicato de magnesio.
- 20.

- Los componentes pueden combinarse en cualquier tipo de equipo que permita el mezclado con suficiente intensidad para humedecer las partículas, romper aglomerados grandes y asegurar y mantener una mezcla homogénea.
- 25.

- La composición puede aplicarse mediante pistola de calafateo, paleta o cuchilla a cualquier super-
- 30.



ficie, grieta o junta. Tras su curado, se ligará a una amplia variedad de materiales, por ejemplo uno o mas de hormigón, hierro, aluminio, bronce, caucho, acero, acero inoxidable, malmol, vidrio y madera, siendo muy eficaz para recubrir construcciones de paredes. Puede revestirse fácilmente con pintura al cabo de 7 días.

5.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos, en los cuales las partes y porcentajes son en peso.

10.

EJEMPLO 1

Se disolvieron 10 partes de una cola animal ("PPG Standard Diamond nº 1 Clear Special Glue") en 500 partes de agua. Se agitaron 5 partes de un agente humectante formado por una solución acuosa al 25% de la sal sódica de ácido poliacrílico ("Daxad 30") en la solución adhesiva durante 2 a 3 minutos aproximadamente. Luego se añadieron a la solución 500 partes de óxido de cinc ("Kadox 25"). Se agitó la mezcla en una mezcladora Eppenbank a elevada velocidad durante 10 a 15 minutos para humedecer íntimamente las partículas. La resultante mezcla se colocó en un horno mantenido a 110°C y se secó durante unas 24 horas. Las partículas de óxido de cinc secadas aparecieron encapsuladas por el revestimiento de cola.

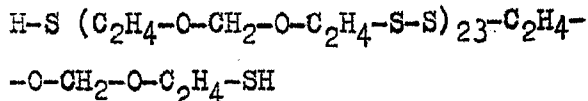
15.

20.

25.

Se empleó un polímero polisulfuro líquido ("Thiokol LP-32") que tenía las siguientes propiedades:

Fórmula



Estado físico

líquido, viscosidad de 350-450 poises a 27°C.

30.



	Color	Ambar
	Gravedad específica	1,27
	Peso molecular	4.000 aproximadamente
	Estabilidad	Superior a 3 años
5.	Contenido de agua	Inferior al 0,2 %
	pH (extracto acuoso)	6,0 a 8,0
	Punto de ebullición	No destilable

10. Se mezclaron 1200 partes del polímero polisulfurado líquido con 438 partes del óxido de cinc revestido de cola en un molino para pintura. Luego se añadió la mezcla a una mezcladora Werner Perkins junto con 240 partes de dióxido de titanio y 300 partes de carbonato cálcico y se mezcló hasta que se obtuvo una dispersión uniforme. La dispersión fué deshidratada

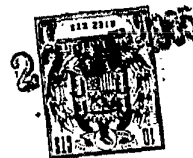
15. continuando el mezclado bajo un vacío de 18 mm a 75°C durante 3,5 horas. Luego se dejó enfriar la dispersión a presión atmosférica, a 28°C.

20. Luego se mezclaron en la dispersión 84 partes de una criba molecular ("CW 1318") cargada de tetramina trietilénica conteniendo un 15% en peso (12,6 partes) de la amina. Para ajustar la viscosidad de la dispersión, se añadieron 50 partes de un disolvente aromático ("Solvesso 150") punto de deflagración 63-66°C

25. preparado a partir de petróleo y se mezclaron para formar una composición final que tenía una consistencia fluida y uniforme análoga a la de la masilla.

EJEMPLO II

30. Una muestra de la composición preparada en el ejemplo I fué esparcida sobre una placa de vidrio para formar una capa de unos 50 mm de grosor. La capa se



expuso a aire mantenido aproximadamente a una humedad relativa del 50% a temperatura ambiente.

Al cabo de unas 24 horas se formó sobre la capa un grueso revestimiento que era ligeramente adherente al cabo de dos días.

5.

EJEMPLO III

Se almacenó bajo nitrógeno en un recipiente sellado a 49°C, una muestra de la composición preparada en el ejemplo I. Al cabo de tres días, la muestra era todavía fluida.

10.

EJEMPLO IV

Se almacenó bajo nitrógeno en un recipiente sellado a temperatura ambiente, una muestra de la composición preparada en el ejemplo I. Al cabo de 60 días la muestra era todavía fluida y no mostraba ningún curado.

15.

EJEMPLO V

Se preparó una composición como se describe en el ejemplo I, con la excepción de que se emplearon 5 partes de la cola animal seca para formar un revestimiento adhesivo del 1% en peso del óxido de cinc.

20.

Se ensayó una muestra de esta composición como se expone en el ejemplo II. Al cabo de unas 24 horas se formó un grueso revestimiento sobre la capa que era solo muy ligeramente adherente al cabo de 2 días.

25.

Se ensayaron también muestras de esta composición como se expone en los ejemplos III y IV. Las muestras retuvieron su caracter fluido y no mostraron ningún signo de curado

30.



NOTA

- 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, en cuanto no alteren su principio fundamental.
5. También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en norteamérica, con fecha 22 de enero de 1964, nº 339.355; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios
10. Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COMPOSICIONES QUE CONTIENEN POLIMEROS POLISULFURADOS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 15.
- 1ª.- "Procedimiento de preparación de composiciones que contienen polímeros polisulfurados" que puede curarse mediante exposición a la humedad, caracterizado por el revestimiento de partículas de óxido de cinc con un adhesivo soluble en agua y la dispersión de dichas partículas revestidas y partículas de una criba molecular que lleve adsorbida una amina, que junto con
20. óxido de cinc es capaz de curar el polímero polisulfuro polímero en un/polisulfurado líquido, que es un mercaptano polifuncional que contiene enlaces disulfuros recurrentes.
- 25.
- 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las partículas de óxido de cinc tienen un revestimiento del 0,5 al 2,0% en peso, basado en el óxido de cinc, del adhesivo soluble en agua.
- 30.
- 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones



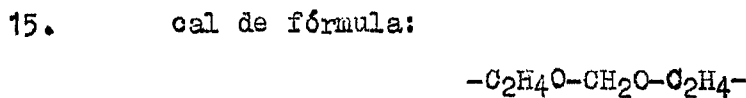
1 ó 2, caracterizado porque el adhesivo soluble en agua es cola animal, una resina sintética o un adhesivo vegetal.

5. 4ª.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el óxido de cinc asciende al 30-85% en peso del polímero polisulfurado.

10. 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el polímero polisulfurado tiene la fórmula:



en la que n es de 3 a 100, preferentemente de 10 a 70, y especialmente de 20 a 45, y R es como anteriormente se define y representa preferiblemente un radical de fórmula:



20. 6ª.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque la criba molecular tiene un tamaño de partícula de 1 a 5 micras.

7ª.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque la amina asciende al 2-10% en peso, basado en el peso del óxido de cinc.

25. 8ª.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque la amina es tetramina trietilénica.

30. 9ª.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque las partículas de óxido de cinc son revestidas mediante

- 13 - 3 08454



mezclado con una solución acuosa del adhesivo soluble en agua que contiene un agente humectante, hasta que las partículas son íntimamente humedecidas por la solución, seguido del secado de las partículas.

5. 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el agente humectante es la sal sódica de un ácido poliacrílico.

10. 11ª.- Procedimiento de preparación de un polímero polisulfurado curado, caracterizado por llevarse a cabo el procedimiento de cualquiera de las anteriores reivindicaciones, y exponerse la resultante composición a humedad.

15. 12ª.- "Procedimiento de preparación de composiciones que contienen polímeros polisulfurados", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

22 ENE. 1965

20.

W.R. GRACE & CO.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI
S. 2