

313640



PATENTE DE INVENCIÓN

Case No. HB-53753

Memoria Descriptiva
sobre

"Procedimiento de producción de una composición termoplástica de alquitrán de carbón."

Solicitante: UNITED STATES STEEL CORPORATION, entidad norteamericana, residente en 525 William Penn Place, Pittsburgh 30, Estado de Pensilvania, EE. UU. de A.

Esta invención se relaciona con una composición termoplástica de alquitrán de carbón.

Las formulaciones de resinas oxilicas de alquitrán de carbón han resultado ser muy útiles (patente número 2.765.288, de Whittier y colabora-

5.



dores). Sin embargo, no se han preparado composiciones termoplásticas en polvo que contengan alquitrán de carbón y resinas oxílicas a pesar del hecho de que las composiciones pulverizadas son frecuentemente deseables para técnicas de revestimiento por capa fluidificada y otras.

En consecuencia, es un objeto de la presente invención preparar una composición de alquitrán de carbón termoplástica en polvo.

10. Otro objeto es la preparación de una composición de alquitrán de carbón que tenga un elevado punto de fusión.

15. Otro objeto es la preparación de formulaciones de alquitrán de carbón más flexibles y más sólidas.

Otro objeto es la mejora de las características adhesivas de las composiciones de alquitrán de carbón.

20. Otro objeto es mejorar la solidez y resistencia a los golpes de las formulaciones de alquitrán de carbón.

25. Otros objetos y el ámbito completo de aplicación de la presente invención resultarán evidentes con la detallada descripción que seguidamente se ofrece; sin embargo, se comprenderá que la descripción detallada y los ejemplos específicos, aunque indican versiones preferidas de la invención, se ofrecen sólo a modo de ilustración, puesto que resultarán evidentes para los expertos en el arte varios cambios y modificaciones dentro del espíritu y ámbito de la invención, con -

30.

313640

- 3 -



esta descripción detallada.

Se ha descubierto ahora que estos - objetos pueden obtenerse empleando mezclas de alquitrán de carbón con productos de condensación lineal de ele-

5. vado peso molecular de un fenol dihidrico y epiclorohidrina (o monoclorohidrina de glicerol) que no tengan esencialmente ninguna funcionalidad oxílica. Tales - compuestos tienen la fórmula básica:



10. en la que n es 80 ó más, ordinariamente 100 ó más y - puede ser hasta 10000 ó más y R es el residuo divalente después de la separación de ambos hidrógenos hidroxilos de un fenol dihidrico. Tales compuestos tienen una equivalencia oxílica superior a 5.000 y preferiblemente superior a 20.000,

15. Como fenoles para la producción de los citados materiales de condensación, pueden emplear se el di(4-hidroxifenil) - 2,2 - propano (difenol A); resorcinol, capecol; hidroquinona; 2,4'-dihidroxibenzo fenona; di(4-hidroxifenil)- 1,1-isobutano; di(4-hidro xifenil)metano; di(4-hidroxifenil)- 1,1-etano; di(4-hi droxifenil)-2,2- butano; di(4-hidroxi-2-metilfenil)-2,2- propano; di(4-hidroxi-2-t-butilfenil)- 2,2-propano; di (2-hidroxinaftil) metano; 4,4'-dihidroxifenil-sulfona; 4,4'-dihidroxi-difenil; 1,5-dihidroxi-naftaleno y di(4- hidroxi-2,6-diclorofenil)2,2-propano.
- 20.
- 25.

Los preferidos productos de condensa ción lineales son los productos de condensación lineales de difenol A epiclorohidrina que no tienen esencialmen- te ninguna funcionalidad oxílica. Los productos de es-



- te tipo son comercialmente obtenibles. Uno de los productos es obtenible de la Shell con la marca comercial de Eponol-55. El Eponol-55 es un producto de condensación lineal de difenol A y epiclorohidrina, -
5. tiene un peso molecular de 200.000, una equivalencia oxílica superior a 100.000 y un equivalente hidroxilo de 0,35/100 g. Es obtenible bajo el nombre en clave de Eponol-55-B-40, como un 40% en peso de materiales no volátiles en cetona metil-etílica. Es también obtenible bajo el nombre en clave de Eponol-55-L-32 como solución al 32% en peso acetato éter etílico de etileno glicol (acetato de Cellosolve). Es también soluble en un disolvente compuesto de un 20% de acetato de cellosolve, un 20% de carbinol metil-ixobutílico, un 30% de cetona metil-etílica y un 30% de tolueno. Puede emplearse cualquiera de estas soluciones del Eponol-55 termoplástico lineal, de acuerdo con la invención.
- 10.
- 15.

- Otras adecuadas resinas termoplásticas lineales de difenol A epiclorohidrina comerciales que pueden emplearse, son las resinas PKDA-8.500 de la Union Carbide Phenoxy, que tienen pesos moleculares de 20.000 y 30.000 y un 6% de hidroxilo libre. Esta resina se emplea normalmente como solución de materiales no volátiles al 25% en cetona metil-etílica.
- 20.
- 25.

Salvo indicación en contrario, todas las partes y porcentajes son en peso.

- El alquitrán de carbón puede presentar una forma aislada o como ingrediente en alquitrán de carbón integral o alquitrán de carbón refinado, co-
- 30.

313640



- mo una fracción de alquitrán de carbón, tal como RT-5 y RT-9 (alquitranes de carretera), o como un alquitrán reconstituido. Ejemplos típicos de adecuados alquitranes de carbón incluyen al alquitrán de carbón propiamente dicho (punto de reblandecimiento de Anilla y Bola de 90° C), el alquitrán fibroso (punto de reblandecimiento A y B de 70° C.), alquitrán de Wiltoen (punto de reblandecimiento A y B de 50° C.), así como alquitranes de carbón digeridos.
- 5.
10. El alquitrán de carbón es del 40 al 98% y la resina libre de funcionalidad oxilica termoplástica lineal de fenol dihidrico y epíclorohidrina del 2 al 50% del total de estos dos materiales. El alquitrán de carbón es preferiblemente del 75 al 95% del total de los dos materiales.
15. Preferiblemente, la composición incluye también del 2 al 25%, basado en la composición total, de un caucho de diolefina-acrilonitrilo. La diolefina puede tener de 4 a 6 átomos de carbono. Así,
20. pueden emplearse caucho de butadieno-acrilonitrilo, caucho de isopreno-acrilonitrilo, y caucho de exadieno-acrilonitrilo. El caucho es preferiblemente del tipo de acrilonitrilo elevado, por ejemplo del 30 al 50% del mismo. Un ejemplo específico de tal caucho es el Paracril C, caucho de butadieno-acrilonitrilo que tiene aproximadamente un 40% de acrilonitrilo y una viscosidad Mooney de 85 a 212° F como solución al 20% en cetona metil-etílica.
25. También se incluye preferiblemente
30. del 2 al 10%, basado en la composición total, de un -

313640



- polímero líquido de butadieno o isopreno, que tenga - por ejemplo un peso molecular de 2.000 a 10.000. El polímero líquido de butadieno o isopreno puede ser poli-butadieno líquido; copolímero líquido de butadieno-estireno o caucho natural líquido y parcialmente despolimerizado (por ejemplo de peso molecular de 5.000), pero es preferiblemente un copolímero líquido de butadieno-acrilonitrilo, tal como Hycar 1312 que tenga un 30% de acrilonitrilo y una gravedad específica de 0,98.
- 5.
10. El Hycar 1312 tiene un contenido medio de acrilonitrilo y un peso molecular comprendido entre 2.000 y 5.000. No es deseable añadir más del 10% del polímero líquido de butadieno, puesto que si se añade una excesiva cantidad de este material el producto se torna pegajoso.
15. También puede emplearse del 0 al 40% y preferiblemente del 10 al 25%, basado en la composición total, de rellenos, por ejemplo arena, óxido de hierro, talco, mica, carbón, aluminio en polvo, rellenos minerales finamente divididos, por ejemplo dióxido de titanio, granito, etc.
20. El polvo pasa normalmente una criba de 50 mallas (serie Tyler). Los materiales empleados en la formulación cumplen las siguientes funciones:
25. 1.- El alquitrán de carbón comunica resistencia al agua al producto, evita la pérdida de adherencia durante la inmersión en agua y proporciona una elevada resistencia dieléctrica al producto.
- 2.- El producto de condensación lineal del fenol dihidrico y la epíclorohidrina mejora
- 30.



la adherencia y solidez del producto y comunica una elevada resistencia a los golpes.

- 3.- El caucho de diolefina-acrilonitrilo comunica solidez y flexibilidad al alquitrán.
5. También comunica una mejorada resistencia a los golpes y reduce el flujo en frío. Además, mejora la resistencia a los aceites y reduce la susceptibilidad a las temperaturas, por ejemplo reduce la fragilidad del producto a baja temperatura y el reblandecimiento a elevada temperatura.
- 10.

4.- El polímero de butadieno líquido mejora las características de fluidez y adherencia y proporciona cierta pegajosidad a la composición.

- 5.- El rellenedor puede emplearse para reducir el costo, variar el color, incrementar la dureza y mejorar las propiedades de resistencia a los golpes.
- 15.

- Los productos de la invención son útiles para revestir tubería de hormigón o metal, por ejemplo hierro, cobre, aluminio, latón o acero. Las tuberías pueden revestirse alambres producidos de plata o cualquiera de los metales anteriormente mencionados. También pueden emplearse como revestimientos para planchas de hormigón o metal, suelos, aceras, pavimentos, etc.
- 20.
- 25.

- En algunos casos, es deseable extruccionar la composición, por ejemplo mediante calentamiento. Como se indica, las composiciones de la invención son adecuadas para aplicaciones en capas fluidas, por ejemplo como se muestra en la patente número 2.844.489
- 30.



de Gemmer o la patente número 3.102.823 de Manasia.

En algunos casos, es deseable evitar la aglutinación y aglomeración de las partículas pulverulentas. Para tal fin se añaden agentes antibloqueadores. El agente antibloqueador ha de ser uno -

5. que no perjudique la fluidez y adherencia. Por consiguiente, no pueden emplearse materiales tales como amianto, sílice, arcillas, mica y similares. Se ha observado que un agente antibloqueador extremadamente eficaz es un latex elastomero acuoso. Las partículas de la composición pulverulenta se encapsulan en el latex y se secan luego, por ejemplo en bandeja o por pulverización. Como variante, el latex puede pulverizarse sobre la composición pulverulenta mientras se está mezclando ésta. Los sólidos del latex elastomero se emplean en una proporción del 0,05 al 2% de la composición total del alquitrán, preferiblemente del 0,25 al 1%. El latex tiene ordinariamente del 30 al 50% de sólidos, aunque este porcentaje puede variarse.
- 10.
- 15.

20. Adecuados latex elastómeros incluyen al de polietileno (por ejemplo el Spencer Poly^{EM} 20026, que contiene un 40% de sólidos), latex de caucho natural, latex de butadieno-estireno, latex de polisobutileno, latex de caucho butílico (por ejemplo isobutileno - isopreno 98,5 : 1,5), y latex de butadieno-acrilonitrilo.
- 25.

- Los productos de la invención son -
polvos estables y no fluídos en frío. Se ha observado que los productos de la invención, con o sin la adición del latex elastomero, tienen superiores puntos de fusión
- 30.



313640

(o reblandecimiento) que el alquitrán de carbón empleado.

5. Así, la formulación empleada en el siguiente ejemplo 1 y que contenía un alquitrán de carbón a 90°C, presentaba un punto de reblandecimiento de 150°C.

Ejemplo 1

Alquitrán de carbón (punto de reblandecimiento A y B de 90°C)	56 partes
Paracril	9 partes
Eponol-55-B-40	22.5 partes
Hycar 1312	6 partes
Oxido de hierro rojo	20 partes

10. El alquitrán fué fundido y se añadió el Eponol-55-B-40 a 150°C y se separó el disolvente de cetona metil-etílica (de las 22,5 partes de Eponol-55-B-40, había 9 partes de sólidos y 13,5 partes del disolvente de cetona metil-etílica). Luego se añadieron el Paracril C, el óxido de hierro rojo y finalmente el Hycar 1312. La mezcla fué minuciosamente dispersada mediante molido a 150°C (el mezclado puede efectuarse a -

15. 125-200°C. También puede emplearse una mezcladora Werner-Pfleiderer a estos niveles de temperatura). El producto fué enfriado y pulverizado a 50 mallas (cribas - standard Tyler). El tamaño de partículas del polvo puede variarse, por ejemplo entre 40 mallas y 325 mallas.

20.

Ejemplo 2

Alquitrán de carbón (punto de reblandecimiento A y B de 70°C)	62 partes
Eponol-55-B-40	15 partes



Sobre una base en seco, había 6 partes del Eponol-55 (las otras 9 partes de Eponol-55-B-40 en la formulación anterior eran del disolvente de cetona metil-etílica).

5.

Ejemplo 3

Se pulverizó sobre 100 partes del polvo de 50 mallas obtenidos en el ejemplo 1, un latex de polietileno acuoso al 40% (Spencer Poly EM 20C26) - en una proporción de 0,625 partes (0,25 parte de polietileno). Esta mezcla fué volteada y luego secada en bandeja.

10.

Ejemplo 4

Se voltearon 4 partes de un latex acuoso de cloruro de polivinilo con un 25% de sólidos, con 100 partes del polvo de 50 mallas obtenidos en el ejemplo 1 y luego se secó la mezcla por pulverización.

15.

Ejemplo 5

Paraacril C	8 partes
Eponol-55-B-40	15 partes
Hycar 1312	4 partes
Alquitrán de carbón (alquitrán de carbono)	62 partes
Oxido de hierro (rellenador)	20 partes

Sobre una base en seco, había 6 partes de Eponol-55, puesto que el Eponol-55-B-40 es una solución al 40% en cetona metil-etílica.



Ejemplo 6

PKDA-8500 de La Union Carbide Phenoxy (peso molecular 25.000 aproximadamente)	6 partes
Paracril C	8 partes
Hycar 1312	4 partes
Alquitrán de carbón (punto de reblandecimiento A y B de 70°C)	62 partes

En los siguientes ejemplos se empleó Eponol-55-B-40, pero las proporciones están calculadas sobre una base en seco; por ejemplo, si se empleasen - 15 partes del Eponol-55-B-40, entonces el Eponol-55 entraría en una proporción de 6 partes. El alquitrán empleado era de 70°C (punto de reblandecimiento de A y B). A fin de establecer comparaciones sobre el efecto de los otros componentes de las composiciones, el relleno de óxido de hierro rojo se mantuvo constante.

<u>Ejemplo</u>	<u>Eponol-55</u>	<u>Paracril C</u>	<u>Hycar 1312</u>	<u>Alquitrán</u>	<u>Oxido de hierro</u>
7	12 partes	2 partes	2 partes	54 partes	20 partes
8	8 partes	8 partes	5 partes	59 partes	20 partes
9	6 partes	8 partes	4 partes	62 partes	20 partes
10	6 partes	6 partes	4 partes	64 partes	20 partes
11	6 partes	6 partes	2 partes	66 partes	20 partes
12	6 partes	7 partes	3 partes	64 partes	20 partes
13	12 partes	4 partes	4 partes	60 partes	20 partes
14	9 partes	9 partes	6 partes	56 partes	20 partes

10. La composición del ejemplo 14 fué la mejor de todas las formulaciones como material de revestimiento, siguiéndole la del ejemplo 8. La composición



del ejemplo 10 era algo más blanda que la de las otras formulaciones.

- Los polvos preparados de acuerdo con la presente invención pueden aplicarse al interior y exterior de una tubería mediante inmersión en capa -
5. flúida, al interior de la tubería mediante técnicas - convencionales de pulverización y al exterior de la tubería por un procedimiento convencional de neblina. - También pueden emplearse otros procedimientos convencio
10. nales de revestimiento.

N O T A

- 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. También se hace constar que el inven
15. to corresponde a una solicitud de patente presentada - en Norteamérica, con fecha 1 de junio de 1.964, bajo - el número 371.769, acogiéndose por tanto a los benefi
20. cios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido inven
25. to y por lo que se solicita Patente de Invención por - 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE UNA COMPOSICION TERMOPLASTICA DE ALQUITRAN DE CAR-
- BON"; caracterizándose por lo siguiente:

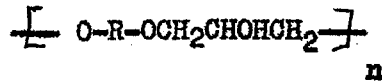
- 1.- Procedimiento de producción de una composición termoplástica de alquitrán de carbón pulverulenta libremente flúida, caracterizado porque -
30. comprende la adición de una proporción menor de un lát

313640

- 13 -



tex elastómero a una composición que comprende alquitrán de carbón y un polímero de fórmula



5. en la que n es un número entero de 80 por lo menos y R es el residuo divalente de un fenol dihidrico después de la separación de ambos grupos hidroxilos, y el secado del polvo que contiene al látex:

- 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el alquitrán representa del 40 al 98% del total del mismo y el polímero, y el látex se añade en una proporción que dé del 0,05 al 2% de elastómero, basado en la composición final seca.
- 10.

- 3ª.- Procedimiento de preparación de un polvo libremente fluido, que comprende la adición de una cantidad menor de un látex elastómero a una composición que comprende (1) alquitrán de carbón, (2) un polímero lineal de di(4-hidroxifenil)-2,2-propano de un peso molecular de 20.000 por lo menos y que no tiene esencialmente ninguna funcionalidad epoxídica, (3) un copolímero de butadieno-acrilonitrilo análogo al caucho, y (4) un polímero de butadieno líquido, y el secado de dicha composición, añadiéndose dicho látex en una proporción que dé del 0,05 al 2% de elastómero, basado en la composición final seca, representando dicho alquitrán de carbón del 40 al 98% del total del mismo y el polímero lineal, constituyendo el citado copolímero análogo al caucho del 2 al 25% de la composición total y siendo el referido polímero de butadieno líquido del 2 al 10% de la composición total.
- 15.
- 20.
- 25.



313640

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el alquitrán de carbón es el constitutivo principal de la composición.

5. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4, en el que dicha composición incluye una carga mineral en una proporción del 40%.

10. 6ª.- Procedimiento de producción de una composición termoplástica de alquitrán de carbón, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 14 de Mayo de 1958
UNITED STATES STEEL CORPORATION,

J. GOMEZ ACEBO Y MODER