

324366



1966

PATENTE DE INVENCION

Ref: 327.B-70/199.B-71

324366

Memoria Descriptiva

sobre

"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UNA RESINA
AZUFRADA".

Solicitante: SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE, entidad
francesa, residente en 16, Cours Albert ler, París(8e),
Francia.

El presente invento se refiere a resinas de-
rivadas de alcanoles de politometileno modificadas.

Ciertas resinas conocidas, obtenidas por la
acción simultanea de un halogeno-epoxialcano y de sul-
5. furo de hidrógeno sobre una solución acuosa de un poli-

324366



sulfuro alcalino o alcalinotérreo, presentan la propiedad de ser solubles en azufre fundido; ejercen sobre el azufre una acción plastificante que conduce a la obtención de masas plásticas en extremo interesantes. Estas

5. materias pueden obtenerse en forma más o menos dura y son susceptibles de formar revestidos, en especial para el hormigon, el ladrillo, el suelo asfaltado u otros materiales similares.

Los empleos mencionados pueden todavía extenderse y diversificarse por la modificación de las

10. resinas azufradas en cuestión, de acuerdo con el presente invento. En efecto, se puede mejorar su calidad de aislamiento, de enlace, de estanqueidad y de adherencia a los diferentes materiales por la aplicación de

15. este invento. Las nuevas resinas pueden servir especialmente de aglutinante para diversos materiales de construcción, por ejemplo los ladrillos; pueden servir para ensambladura de diversos elementos de construcción; se las utiliza igualmente como coadyuvantes o aglutinantes de la argamasa, del asfalto o cualquier otra materia similar.

20.

Las nuevas resinas azufradas, según el invento, son resinas del tipo politiometileno alcanol modificadas por calentamiento con uno o varios compuestos etilénicos.

25.

Según una forma de ejecución particularmente preferida del invento, la modificación por calentamiento con un compuesto etilénico se aplica no sólo sobre la resina alcanólica de politiometileno, sino sobre una

30. masa plástica formada por calentamiento de tal resina

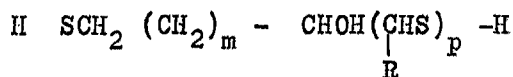
324366

18



con una proporción más o menos grande de azufre fundido.

5. En la presente relación, el término poli-
 tiometileno alcanol se utiliza para designar las re-
 sinas preparadas por la acción de un halogenoepoxi-
 alcanol sobre un polisulfuro alcalino o alcalinoterreo
 en presencia de hidrógeno sulfurado. Este término se
 emplea ante todo para facilitar la expresión, aun
 cuando la composición de las resinas en cuestión no
 esté todavía perfectamente dilucidada y aunque su
 10. fórmula general:



sea solamente hipotética.

15. En aras de simplificación de lenguaje, es-
 tas resinas serán designadas, en el curso de la pre-
 sente descripción, por la abreviatura Rs.

20. Para realizar la modificación de la resina
 mencionada y de las masas plásticas obtenidas por su
 adjunción al azufre pueden emplearse diferentes com-
 puestos etilénicos, como por ejemplo: hidrocarburos
 alifáticos olefínicos, especialmente isobuteno, diiso-
 buteno, etc.; cicloalcanos, como ciclopenteno, ciclo-
 hexeno, etc.; terpenos, tales como pineno, canfeno,
 alocimeno, mirceno; aralguecenos, como por ejemplo
 25. estireno, alfa-metilestireno, cloroestireno, indeno;
 dienos, tales como aleno, butadieno, isopreno, cloro-
 preno, hexadieno-1,5, dialilo, dimetalilo, heptadieno
 1,6, ciclopentadieno; otros hidrocarburos no saturados,
 como por ejemplo vinilciclopentadieno, vinilciclohexeno,
 30. divinilacetileno, divinilbenceno, trivinilbenceno,

324366

18M



hexatrieno, etc.

- Aparte de los hidrocarburos insaturados, de los cuales acaban de citarse algunos ejemplos, pueden emplearse igualmente con utilidad compuestos olefínicos que desempeñan otras funciones, como por ejemplo:
5. acrilatos, metacrilatos, ésteres vinílicos, como acetatos, formiatos, butiratos; halogenuros de vinilo, muy particularmente el cloruro, acrilonitrilo, metilvinilcetona, ácido oléico, ácido undecilénico, acroleína,
10. éter de metilo de vinilo y, de una manera general, muchos otros compuestos olefínicos.

- Desde el punto de vista práctico, los compuestos etilénicos preferidos para la modificación de la resina en cuestión son, en primer lugar, el estireno y sus derivados directos, como por ejemplo alfa-metilestireno y las olefinas que tengan 4 a 12 átomos de carbono, muy particularmente isobuteno, diisobuteno y triisobuteno.
- 15.

- Debe quedar bien entendido que la modificación según el invento puede obtenerse por la acción conjunta de varios compuestos olefínicos.
- 20.

- La forma operatoria general para obtener la modificación según el invento consiste en calentar una parte en peso de resina a modificar con 0,01 a 100, y con preferencia 0,1 a 10, partes en peso de uno o varios compuestos olefínicos definidos anteriormente. La resina -como ya se ha especificado- es una resina del tipo politiometileno alcanol de por sí o una masa plástica obtenida por calentamiento de tal resina con azufre fundido.
- 25.
- 30.

324366



- Cuando se calienta el compuesto etilénico modificador con la resina Rs sola, su proporción es generalmente del orden de 0,5 a 5 partes en peso para 1 parte de dicha resina. En el caso en que el modificador se añada a una masa plástica compuesta de
5. azufre plastificado con resina Rs, la porción de compuestos etilénicos para 1 parte del total Rs + S es la mayor parte de las veces del orden de 0,1 a 1 parte en peso. Queda entendido que la masa de azufre plastificado con la resina Rs puede haber sido preparada
10. de antemano o bien en el momento mismo de la adición del modificador; en este último caso, la forma operatoria consiste en añadir, a cierta cantidad de azufre fundido, la resina Rs y el compuesto etilénico, al
15. mismo tiempo o por separado, y continuar calentando durante el tiempo requerido para la obtención de una masa homogénea.

El invento es particularmente interesante para la preparación de resinas al azufre modificadas, solubles en el azufre fundido. Las condiciones operatorias precisadas a continuación permiten la obtención de tales productos.

20.

- El calentamiento puede tener lugar a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 100° y
25. 200°C o más, con preferencia entre 110°C y 160°C, sobre las materias tales cuales o en solución en un disolvente apropiado. Según la tensión de vapor del compuesto etilénico utilizado o/y del disolvente, y según la temperatura, la operación puede tener lugar a la
30. presión atmosférica o bajo presiones más o menos eleva-

324366



das, por ejemplo hasta 200 Kg/cm².

5. La duración del calentamiento, en función de las otras condiciones operatorias, naturaleza de los compuestos en juego y calidades deseadas de la resina modificada, varía generalmente entre 30 minutos y varias horas, por ejemplo 10 h.

10. Es posible catalizar la reacción por la adjunción de substancias tales como los catalizadores de Friedel y Crafts o ácidos de LEWIS, por ejemplo fluoruro de boro; derivados que proporcionan radicales libres, tales como el azobisisobutironitrilo, ejercen igualmente una acción aceleradora sobre la reacción entre los compuestos etilénicos y la resina azufrada en cuestión.

15. En el curso de los trabajos expuestos en la presente descripción se ha adoptado como criterio de solubilidad de la resina modificada de acuerdo con el invento, en el azufre, el ensayo tipo conducido de la forma siguiente. Se mezclan 15 g de resina modificada, 20. o azufre plastificado con esta resina, con 85 g de azufre y se calienta la mezcla a 150°C durante una hora agitándola; si el producto se disuelve enteramente sin residuo y sin provocar una toma de masa o precipitación en la solución, y si, después de la colada, la película 25. formada tras el enfriado es homogénea, se considera que la resina es soluble en el azufre.

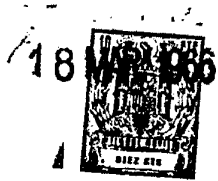
30. El presente invento permite realizar una gran mejora en la adhesividad de la resina a diferentes materiales y muy particularmente al hormigón. La forma de ejecución preferida, que hace posible este

324366



1966

- perfeccionamiento, consiste en utilizar una masa plástica al azufre, que resulta del calentamiento de al menos 60 partes en peso de azufre fundido, especialmente 60 a 95, con no más de 40 partes de resina Rs y
5. de compuesto etilénico modificador, o sea 40 a 5 partes, en conjunto. Se obtienen notables resultados cuando la proporción de azufre en esta masa es de 80 a 90% para 20 a 10% de total resina Rs y agente etilénico modificador.
10. En el caso particular en que se emplea el estireno como agente modificador para la fabricación de una masa plástica para el marcado de las rutas asfaltadas u hormigonadas, la forma de preparación preferida consiste en hacer reaccionar la resina Rs en
15. el azufre aproximadamente a 145°C, mezclándola durante una hora; si es necesario, se añaden colorantes y/o pigmentos; a continuación se deja enfriar la masa fundida hasta aproximadamente 110° - 115°C para añadirle
20. estireno con el cual se calienta todavía la masa durante una hora a 110°-115°C. El producto obtenido es colocado y triturado, incorporando eventualmente un agente antiaglomerante. De este modo se obtienen un polvo que puede fundirse y aplicarse sobre el asfalto a 140°C
25. aproximadamente, por medio de una máquina especial que comprende una pistola pulverizadora.
- La materia así preparada se adhiere igualmente muy bien a los metales, al vidrio, a los ladrillos y al hormigón.
- Los ejemplos que siguen están destinados a
30. ilustrar el invento en forma no limitativa. El prime-



324366

ro de estos ejemplos cita la preparación de la resina Rs descrita en la patente francesa nº 425 283 del 23 de julio de 1964; debe quedar bien entendido que el presente invento no se limita a la resina particular obtenida según este ejemplo I.

5.

EJEMPLO 1

Preparación de una resina de politimetileno-alcohol
(resina Rs)

- En un reactor conveniente, a 8 kg de agua
10. se le añaden 8,4 kg. de solución de sosa a 48% en peso y 1,6 kg de azufre pulverizado; se agita la mezcla inyectando sulfuro de hidrógeno gaseoso. Cuando la cantidad de H_2S introducida es de 1,7 kg, el polisulfuro formado presenta la composición media S_2Na_2 ; se añade
15. entonces, con agitación, a $85^\circ - 5^\circ C$, 9 kg de epícloridrina, inyectando a continuación sulfuro de hidrógeno en exceso. Después del final de la inyección de epícloridrina, se agita la mezcla durante 1 hora a $85^\circ C$ sin introducir sulfuro de hidrógeno. Sobre los
20. 4 kg aproximadamente de sulfuro de hidrógeno puesto en juego se han fijado, en el medio reaccional, 3,4 kg. Después de la decantación aproximadamente a $75^\circ C$, se lava tres veces con 8 kg de agua fría y se deshidrata a $110^\circ C$ con agitación, lo que proporciona alrededor de
25. 10 kg de resina blanda; esta resina es líquida aproximadamente en un 80%; es soluble en el tetrahidrofurano, el dioxano, la dimetilformamida, el dimetilsulfoxido y en el azufre fundido; este último se plastifica cuando contiene la resina en cuestión. El análisis de la resina
30. da: S = 50%, SH = 12%.



Esta resina se denomina Rs en la presente descripción.

EJEMPLO 2

Obtención de un producto sólido

5. 1 kg de resina Rs, preparada según el ejemplo 1, se añade a 8 kg de azufre a 145°C. Al cabo de una hora, se enfría la solución así obtenida y se le añade un kg de estireno, después de lo cual se mantiene todo durante 1 hora a 110°C. Se obtiene una masa plástica que endurece lentamente. La masa es soluble en el azufre. En esta preparación, se han puesto en juego, en peso, 80 partes de azufre, 10 partes de resina y 10 partes de estireno.

EJEMPLO 3

15. Obtención de una resina blanda.

- En la presente preparación, se asocian a 50 partes en peso de azufre, 25 partes de resina y 25 partes de estireno, haciendo reaccionar este último a 145°C en lugar de 110°C, como en el ejemplo anterior.
20. Los detalles de la operación son los siguientes: se calientan juntos 5 kg de azufre fundido y 2,5 kg de resina Rs a 145°C durante una hora, con agitación; se añaden a continuación 2,5 kg de estireno y continúa calentándose la mezcla, con agitación, a reflujo, durante 3 h. Cuando ha cesado todo reflujo, se cuela la masa, que se presenta en forma de resina blanda, soluble en el azufre.

EJEMPLO 4

Obtención de una resina líquida.

30. Este ejemplo se caracteriza por el empleo

324366



de una proporción más fuerte de estireno y un calentamiento más prolongado a 145°C. La mezcla reaccional comprende en peso 20 partes de azufre, 20 partes de Rs y 60 partes de estireno.

5. En especial, se mezclan 2 kg de azufre con 2 kg de resina Rs y 6 kg de estireno en un reactor, y se calienta todo ello durante 10 h a 145°C.

El líquido viscoso, homogéneo, obtenido, es soluble en el azufre.

10. EJEMPLO 5

Obtención de una resina blanda con empleo de triisobuteno.

15. Aquí, la mezcla reactiva comprende 50 partes en peso de azufre, 25 partes de triisobuteno y 25 partes de resina Rs. Para ello, se calienta una mezcla de 5 Kg de azufre, 2,5 kg de triisobuteno y 2,5 de resina Rs aproximadamente a 140°C durante 6 h. La resina blanda obtenida es soluble en el azufre.

EJEMPLO 6

20. En un reactor conveniente se introduce 1 kg de resina Rs preparada según el ejemplo 1, y un kg de estireno. Se agita calentándolo a 80°C; se detiene el calentamiento y se añaden lentamente 20 g de azobisisobutironitrilo. La temperatura asciende entonces a 120°C, en tanto que la mezcla se espesa; se mantiene a 120°C durante 1 hora. Se obtiene, después de enfriamiento, una resina más fluida que la inicial.
25. El azufre, al que se añade un 15% de dicha resina, es plastificado aproximadamente a 145°C; resulta adhesivo al hormigón.
- 30.

324366

78



EJEMPLO 7

5. Se mezclan 90 kg de azufre líquido con 5 kg de resina Rs a 145°, con agitación, durante 1 h; después de enfriamiento a 110°C, se añaden 5 kg de estireno agitando durante 1 h. Se obtiene una solución perfectamente homogénea que sirve para colar bandas de señalización de camino o carretera en especial sobre hormigón. Las bandas se adhieren bien sobre el hormigón o sobre alquitrán. Las bandas permanecen utilizables al cabo de un año, sin escamación.
- 10.

EJEMPLO 8

15. Se mezclan 84 kg de azufre líquido a 145°C con 8 kg de resina Rs; después de 1 h de agitación, se añade 1,75 kg de pigmento amarillo mineral y 0,05 kg de colorante orgánico "amarillo orazol"; se deja 1 h a 145°C, agitándolo; a continuación se enfría la masa a 115°C; se añaden después lentamente 8 kg de estireno con un buen envolvimiento. Se deja después 1 h a 110°C y se cuele. La masa termoplástica obtenida, refundida y colada por una máquina especial provista de una pistola pulverizadora calentada, se emplea para colocar bandas de señalización en caminos y carretera, directamente sobre revestimientos alquitranados o sobre hormigón. En un área constituida por este último material, se observa una adherencia excepcional después del endurecimiento, y una excelente resistencia al uso por los neumáticos. Esta circunstancia se produce igualmente en el caso de bandas sobre revestimiento de asfalto, permaneciendo utilizables
20. dichas bandas al cabo de un año, sin escamación. Se
- 25.
- 30.

324366

18 MAR



observa igualmente una excelente resistencia a los elementos naturales, tales como la lluvia o el sol.

EJEMPLO 9

5. Se prepara una masa termoplástica idéntica a la del ejemplo 8; cuando se utiliza como bandas de señalización, se incorporan a la masa líquida bolas de vidrio teñidas de azul, especiales para revestimiento de carreteras. Se utilizan para ello 5 kg para 100 kg de producto; se derraman sobre la superficie 2 kg de bolas de vidrio, por 100 kg de producto. La banda así obtenida posee un poder reflectante netamente mejorado, así como el coeficiente de frotación.

EJEMPLO 10

15. Se prepara una masa termoplástica idéntica a la del ejemplo 8; en el curso de su utilización como bandas de señalización, se incorporan 3 kg de bolas de poliestireno, que provienen de la polimeración bien conocida de suspensión, por 100 kg de producto. Se distribuyen igualmente, extendiéndolas, 2 kg de bolas de poliestireno sobre la superficie. Las bandas presentan un poder reflectante y un coeficiente de frotación sustancialmente mejorados.

EJEMPLO 11

25. Se mezclan 85 kg de azufre líquido con 10 kg de resina Rs durante 1 hora a 145°C, con agitación; se enfrían aproximadamente a 110°C para añadirles 5 kg de estireno, después de lo cual se mantiene la masa a 110°C y se agita durante 1 hora. A continuación se cuele.

30. Después de enfriada, la masa termoplástica obtenida se refunde y aplica sobre una pared de hormigón

324366

18



lo cual procura una capa protectora que resiste bien a la intemperie, así como a los gases sulfurosos.

5. En una preparación semejante, se incorporan a la masa fibras de vidrio, lo que aumenta considerablemente su resistencia al choque.

A otra porción de la masa inicial se incorporan fibras de amianto para aumentar la resistencia al choque.

EJEMPLO 12

10. La preparación es análoga a la del ejemplo 11, pero se incorpora a la masa refundida 7% en peso de desperdicios de hilos de nylon. La masa obtenida ha adquirido una mejor resistencia al choque, conservando cierta flexibilidad que no presentan las masas cargadas de fibra de vidrio o fibra de amianto.

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 modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos solicitudes de patente presentadas en Francia con fecha y número siguientes; 23 de marzo de 1.965, números PV.10.165 y PV.10.266, 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

25.

30. España sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UNA

324366



RESINA AZUFRADA; caracterizado por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento para la fabricación de una resina azufrada, caracterizado por el hecho de que se calienta una resina de politimetileno-alcohol con un compuesto etilénico.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicho compuesto etilénico es un hidrocarburo alifático olefínico.
10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que el hidrocarburo es el isobuteno, el di-isobuteno o el tri-isobuteno.
15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicho compuesto etilénico es vinil-alifático o vinil-arílico.
15. 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que dicho compuesto es el estireno.
20. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el citado compuesto etilénico se escoge entre los cicloalquenos, terpenos, dienos y compuestos acrílicos.
25. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho de que el calentamiento tiene lugar entre 100° y 200°C, y más particularmente entre 110° y 160°C, durante 30 minutos a 10 horas.
30. 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por el hecho de que el peso de compuesto etilénico es de 0,1 a 10 veces el peso de la resina de politimetileno-alcohol.

324366

18



9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por el hecho de que el compuesto etilénico y la resina se calientan mezclados con azufre fundido.

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por el hecho de que la cantidad de azufre es del orden de 60 a 95% en peso de la mezcla.

11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por el hecho de que la resina de politiometileno-alcanol proviene de la reacción simultánea de sulfuro de hidrógeno y de una solución acuosa de un polisulfuro alcalino o alcalino-terreo con epiclorhidrina entre 50° y 100°C.

12.- Procedimiento para la fabricación de una resina azufrada; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 9 hojas escritas a máquina por una sola cara.

18 MAR. 1966

Madrid.

SOCIETE NATIONALES DES PETROLES D'AQUITAINE,

J. GOMEZ ALEBO Y MODET
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz