



9 MAY. 1966

326512

P- 31.901

Thiokol Case 653-B4

9 MAY. 1966

326512

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ALBERT PETER ROEPER, de nacionalidad norteamericana, residente en 568 Countess Drive, Yardley, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION DE MASILLA PLASTIFICADA"

=====

El presente invento se refiere a nuevas composiciones de materia basadas en cauchos brutos o crudos de alto peso molecular que contienen cargas relativamente altas de plastificantes y materiales de carga y que tienen la propiedad de ser susceptibles de formar costra y resultar exentas de pegajosidad en un periodo de tiempo relativamente corto, y a procedimientos para preparar dichas composiciones.

5

Se han utilizado cauchos brutos de alto peso molecular para preparar masillas y mastiques para diversas aplicaciones. Antes de la llegada del presente invento muchas

10

326512

9



de estas composiciones de masilla permanecían pegajosas o adhesivas durante largos periodos de tiempo después de la aplicación de las mismas a la estructura de base deseada. Por lo tanto, a causa de su superficie pegajosa o adhesiva, el polvo, la suciedad y otros materiales extraños podrían contaminar fácilmente dichas composiciones de masilla, estropeando de esta manera el aspecto de la masilla. Además, esta pegajosidad superficial puede crear problemas de manejo y puede ser sucio trabajar con ella debido a que la masilla se adhiere a las manos, vestidos, etc. de los trabajadores, especialmente cuando la masilla es aplicada a mano.

Es un objeto del presente invento crear masillas y mastiques basadas en polímeros de alto peso molecular que poseen la propiedad de ser susceptibles de formar costra y resultar exentas de pegajosidad en un periodo de tiempo relativamente corto, y crear nuevos procedimientos para la preparación de dichas masillas y mastiques basadas en polímeros de alto peso molecular.

Se ha encontrado ahora inesperadamente, de acuerdo con el presente invento, que se pueden preparar masillas y mastiques con las propiedades antiadherentes antes mencionadas, a partir de composiciones de masilla basadas en polímeros elastómeros, por adición a dichas composiciones de una cantidad relativamente pequeña de un polímero de polisulfuro de bajo peso molecular. Se puede hacer que las composiciones de masilla y de mastiques del presente invento formen costra y resultar exentas de pegajosidad en un periodo de tiempo relativamente corto después de su exposición a la atmósfera. La formación de costra comienza inmediatamente después de la exposición al aire y se puede esperar



que la costra exenta de pegajosidad se forme en aproximada-
mente 1 hora a 12 horas a la temperatura ambiente, y gene-
ralmente aproximadamente en 1 a 2 horas. El tiempo exacto
5 y tipos de polímero(s) básico(s), plastificante(s) y/o mate-
rial(es) de carga utilizados en la composición de masilla
particular.

El término "pegajoso" o "pegajosidad" se refiere
a la propiedad de pegarse en que existe un vestigio de
10 adhesión superficial entre la composición de masilla y los
materiales extraños que pueden entrar en contacto con la
superficie de masilla. Una superficie pegajosa es aquella
en la que la suciedad o el polvo se pegarían fácilmente.

Las composiciones de masilla del presente invento
15 son las basadas sobre determinados compuestos elastómeros
de alto peso molecular. Ejemplos de tales compuestos elás-
tómeros que se pueden utilizar en el presente invento son
homopolímeros de 1-buteno, copolímero de isobutileno-iso-
preno, copolímero de estireno-butadieno, homopolímero de
20 2-cloro 1,3-butadieno, polímero de polietileno clorosulfona
do saturado y polímeros de polisulfuros. El término "alto
peso molecular" aquí utilizado significa un peso molecular
entre aproximadamente 50.000 y 200.000. Polímeros de los
anteriores tipos con dichos altos pesos moleculares son
25 materiales normalmente sólidos a la temperatura ambiente.

Una base polímera preferida para la composición
de masilla del presente invento son los polímeros de poli-
sulfuros. Estos polímeros de polisulfuro se forman a par-
tir de polisulfuros alcalinos inorgánicos, dihaluros orgá-
30 nicos y, opcionalmente, agentes de reticulación tales como

326512



5 tricloro propano. La preparación de estos polímeros está descrita en la patente U.S.A. 2.392.402 y 2.466.963, y su utilización en una masilla está descrita en la solicitud pendiente serial nº 363.292 solicitada el 28 de abril de 1964, a nombre de E.F. Kutch.

10 Las composiciones de masilla del presente invento contienen aproximadamente 100 a 1500, y preferiblemente aproximadamente 400 a 1000 partes en peso de un plastificante apropiado, aproximadamente 100 a 1500, y preferiblemente
15 aproximadamente 800 a 1200 partes en peso de un material de carga apropiado, y aproximadamente 1 a 20 y preferiblemente aproximadamente 5 partes en peso de un polímero de polisulfuro líquido de bajo peso molecular apropiado por cada 100 partes en peso del polímero elastómero de alto peso molecular. La cantidad exacta de polímero de polisulfuro de bajo
20 peso molecular que se deberá incorporar en la composición de masilla para obtener la propiedad deseada de "formar costra" depende algo de los otros ingredientes en la composición particular; sin embargo, si la cantidad de polímero de polisulfuro de bajo peso molecular en la composición
25 excede de aproximadamente 20 partes en peso por 100 partes en peso del polímero de alto peso molecular, la composición de masilla es afectada desfavorablemente y la composición de masilla resulta inestable y parece que se "gelatiniza" produciendo de esta manera una composición ineficaz de masilla o de obturación.

30 Los plastificantes que se pueden utilizar en las composiciones del presente invento son cualesquiera de los que son compatibles con la base de polímero particular de alto peso molecular y con el polímero de polisulfuro de bajo



peso molecular que se utilizan en la composición de masilla.
Estos plastificantes incluyen materiales tales como alquitrán de pino o pez, aceite de soja y aceite de soja vulcanizado con azufre de fabricantes de caucho, ftalato de dibencilo, ftalato de fenilcresilo, ftalato de fenilbencilo, 5 ftalato de butilbencilo, fosfato de dibutilfenilo, fosfato de tricresilo, ftalato de butilciclohexilo, fosfato de trifenilo, ftalato de dibutilo, fosfato de fenildicresilo, fosfato de isoctildifenilo, fosfato de di-2-etilhexil fenilo, 10 ftalato de difenilo, dibenzoato de dipropilenglicol, adipato de dibencilo, fosfato de isodecildifenilo, fosfato de isodecil dicresilo, fosfato de (butiloctilo), fosfato de tri-n-hexilo, ftalato de butildecilo, ftalato de diisocilo, ftalato de di-2-etilhexilo, ftalato de di-n-octilo, fosfato de 15 di-n-octilfenilo, isoftalato de di-2-etilhexilo, adipato de dibutoxi etilo, ftalato de dicaprilo, ftalato de diisodecilo, hexahidroftalato de di-2-etilhexilo, ftalato de di-n-nonilo, tereftalato de di-2-etilhexilo, terfenilo hidrogenado, ftalato de di-n-decilo, adipato de dioctilo, azelato 20 de di-2-etilhexilo, hidrocarburos alcohol aromáticos, ftalato de ditridecilo, sebacato de di-2-etilhexilo, adipato de diisodecilo, adipato de di-n-decilo, dibutil carbitol formal, adipato de dibutilcarbitol, aceite de ricino, ftalato de dietilo, glicolato de etilftaliletilo, ftalato de diciclohexilo, 25 aceite de linaza epoxidado, bifenilos clorados, alquitranes de hulla, resinas de cumarona-indeno y polímeros de resinas de cumarona-indeno/alquitrán de hulla, adipato de dibutoxi etoxi etilo, formiato de dibutoxi etoxi etilo, compuestos de terfenilo, vaselina, hidrocarburos aromáticos de petróleo 30 y resinas aromáticas de petróleo polimerizadas y aceites

326512



hidrocarbonados aromáticos.

Los materiales de carga que se pueden utilizar en las composiciones del presente invento son los materiales que han sido utilizados por los técnicos en la materia en composiciones de cierre, obturación y de masilla. Estos materiales de carga pueden incluir materiales de arcilla tales como bentonita, dióxido de titanio, sulfato de bario, negro de humo, sílice, carbonato de zinc, sulfuro de zinc, silicato de magnesio, carbonato de calcio, silicato de calcio, sulfato de calcio, tierra de diatomeas, óxido de hierro, silicato de magnesio y óxido de zinc.

Los polímeros de polisulfuro de bajo peso molecular que pueden ser añadidos a las masillas del presente invento son polímeros terminados en mercaptano, tales como los descritos en la patente U.S.A. 2.466.963; polímeros terminados en isocianato tales como los descritos en la solicitud pendiente serial nº 310.925 solicitada el 23 de septiembre de 1963 por E.F.Kutch; polímeros terminados en (-SSH) "muy espesos" tales como los descritos en la solicitud pendiente serial nº 290.637 solicitada el 26 de junio de 1963 por E.R. Bertozzi; polímeros terminados en (-SSH) "muy espesos" bloqueados con grupos hemiacetal o hemicetal, tales como los descritos en la solicitud pendiente serial nº 302724 solicitada el 16 de agosto de 1963 por E.R. Bertozzi; y polímeros terminados en amina (-NH₂) tales como los descritos en la patente USA 2.606.173 en la solicitud serial número 398.422 solicitada el 22 de septiembre de 1964 por E.R. Bertozzi. Estos polímeros tienen un peso molecular de aproximadamente 500 a 12.000 y son líquidos, es decir susceptibles de fluir, a la temperatura ambiente (aproximadamente 25°C).



Estructuralmente, pueden ser representados por la fórmula

$$FR^I S_x(-RS_x-)_m R^I F$$
 en que x es un número entero de 1 a 5; m
 es un número entero entre 1 y aproximadamente 100; R y R^I
 son radicales alifáticos bivalentes en que los átomos de
 5 carbono pueden estar interrumpidos con átomos de oxígeno; y
 F puede ser un grupo -SSH, un grupo hemiacetal o hemicetal
 de la estructura

$$\begin{array}{c} R^{II} \\ | \\ -SS-COH \\ | \\ OR^{III} \end{array}$$
 en que R^{II} puede ser H o un grupo

alcoholo inferior y en que R^{III} puede ser un grupo alcoholo
 inferior; un grupo -SH; o un grupo -NH₂; un grupo
 10 $(-O-\underset{O}{\underset{|}{C}}-NH-R^{IV})$ y -NCO en que R^{IV} está seleccionado entre
 grupos alcoholeno y arileno, e y en un número entero de al
 menos 2 y preferiblemente de 2 a 15.

Las composiciones de masilla del presente invento
 pueden ser preparados utilizando métodos convencionales ta-
 15 les como el descrito en la solicitud serial n^o 363.292,
 solicitada el 28 de abril de 1964 a nombre de E.F. Kutch,
 para producir compuestos de masillas y de obturación uti-
 lizando equipos convencionales de mezcla o molienda de cau-
 cho. Así es posible amasar primeramente el elastómero de
 20 alto peso molecular sobre un molino de caucho, después
 masticar el caucho amasado sobre el molino de caucho con
 una pequeña cantidad del plastificante del orden de aproxi-
 madamente 50 a 160 partes en peso y opcionalmente una por-
 ción secundaria del material destinado a carga del orden de
 25 aproximadamente 250 a 350 partes en peso, por cada 100 par-
 tes en peso de elastómero de alto peso molecular, para fa-
 cilitar el mezclado subsiguiente de las cantidades de plas-

326512



tificante y material de carga en las dosis que se deseen.
La operación de mezcla puede ser conducida a la temperatura ambiente y puede ser continuada, después de incorporar las porciones pequeñas iniciales de plastificantes y materiales
5 de carga que se indican anteriormente, en un aparato de mezcla de paletas para facilitar la mezcla del resto de la cantidad de plastificante y material de carga deseados.

Sin embargo, un método preferido, debido a una mayor eficacia y economía, consiste en colocar todo el po-
10 límero elastómero de alto peso molecular, en la forma de trozos hasta de 12,5 mm de diámetro, todo o la mayor parte del plastificante, y todo el aditivo de polímero de polisulfuro de bajo peso molecular en un único recipiente y calentar después a una temperatura desde aproximadamente la temperatura ambiente (21°C) hasta aproximadamente 76°C durante
15 un periodo de tiempo desde aproximadamente 8 a 20 horas hasta que los ingredientes no mezclados han resultado hinchados y plastificados y forman una masa gelificada.

Al final de este periodo de caldeo todo el material de carga, y cualquier cantidad remanente de plastifi-
20 cante, son añadidos a la composición gelificada así formada y la carga es nuevamente mezclada hasta que se obtiene una mezcla relativamente uniforme, lo cual ordinariamente necesitará entre aproximadamente 10 minutos y aproximadamente
25 1 hora, y preferiblemente desde aproximadamente 15 minutos a 30 minutos. Al enfriar, la mezcla está en la forma de una masilla susceptible de aplicarse con pistola, apropiada para la utilización. Debido a la superficie no pegajosa de rápida formación, estas composiciones de masilla son parti-
30 cularmente apropiadas para aplicaciones a mano en que un



montón de masilla es contenido en una mano y aplicado con la otra mano.

Los materiales de masilla y de mastiques, que son el objeto del presente invento, son materiales no secantes que tienen una excelente adhesividad al acero, madera, vidrio, hormigón y otras sustancias. Aunque estos materiales tienen una consistencia de masilla, retienen todavía las propiedades cauchoides de los polímeros de alto peso molecular. Los materiales de masillas y de mastiques del presente invento pueden ser utilizados como compuestos de obturación así como en el campo general de aplicaciones en que los materiales de masilla y de mastiques se emplean comúnmente. Las masillas producidas de acuerdo con el presente invento son estables en el almacenamiento y cuando son expuestas a la atmósfera se recubren de una "costra" para producir una superficie exenta de pegajosidad en aproximadamente 1 a 2 horas a la temperatura ambiente.

Otros aditivos comúnmente utilizados en composiciones de masillas y de mastiques pueden ser incorporados en las composiciones de masillas y de mastiques del presente invento incluyendo aditivos adhesivos tales como resinas fenólicas, resinas de acrilato y compuestos de silano, pigmentos, y perfumes.

Los siguientes ejemplos son simplemente ilustrativos del presente invento y no pretender ser una limitación del alcance del mismo.

EJEMPLO

100 partes en peso de un polímero de polisulfuro de alto peso molecular de aproximadamente 100.000 de peso molecular que había sido preparado haciendo reaccionar poli-

326512



sulfuro de sodio con una mezcla de diclorodietil formal y
dicloruro de etileno, 300 partes en peso de Arochlor 1.248
(un bifenilo clorado que contiene 48% de cloro), y 50 par-
tes en peso de Acryloid B-82 (una resina de acrilato que
5 está en solución con tolueno como disolvente), fueron colo-
cadas en un recipiente que fue colocado entonces en un horno
calentado a una temperatura de 70°C durante aproximadamente
16 horas. El contenido del recipiente, ahora en la forma de
una masa gelificada, fue colocado en un mezclador Baker-Per-
10 kins, en cuyo momento se añadieron a la masa gelificada 350
partes en peso de CaCO_3 , 150 partes en peso de silicato de
magnesio, y 110 partes en peso de tolueno, para constituir
una carga que fue mezclada durante aproximadamente 10 minu-
tos. Este material será citado como masilla n° 1. Las masi-
15 llas números 2 a 5 fueron preparadas de una manera similar
a la antes indicada para la preparación de la masilla n° 1
excepto que para las masillas números 3, 4 y 5 se añadieron
al recipiente polímeros de polisulfuro terminados en mercap-
tano de aproximadamente 4.000 de peso molecular y prepara-
20 dos de acuerdo con el procedimiento de la patente U.S.A.
2.466.963, al mismo tiempo que se añadía el polímero de
polisulfuro de alto peso molecular, el Arochlor 1 248 y el
Acryloid B-82.

En las masillas 3, 4 y 5 el pigmento de dióxido
25 de titanio fue añadido en la operación de mezcla final.
Las composiciones de masilla 1 a 5 estaban compuestas como
sigue:

326512

9 MAY 1965



buenas propiedades de susceptibilidad de aplicación con pistola.

Gránulos de cada uno de las composiciones antes preparadas fueron ensayados en cuanto a las propiedades de pandeo colocando gránulos de cada una de las composiciones sobre superficies planas de paneles y después apoyando los paneles sobre el extremo con los gránulos verticalmente al suelo. Todos los gránulos mostraron buenas propiedades de resistencia al pandeo por el hecho de que no se pudo observar pandeo después que los paneles hubieron estado en esta posición durante más de 1 hora.

La pegajosidad es la propiedad que está caracterizada por "adhesión" y puede ser determinada por toque con una mano o algún otro objeto al que una masilla pegajosa pudiera tender a adherirse. Las masillas núm. 1 y 2 no mostraron ninguna o escasas propiedades de falta de pegajosidad o formación de costra, después de aproximadamente 24 horas. Esta falta de "formación de costra" estaba evidenciada además por una visible recogida de suciedad. Al final de dos horas, las masillas núms. 3 a 5 que contenían polímero de polisulfuro de bajo peso molecular se habían recubierto de una "costra" y mostraron buenas propiedades de falta de pegajosidad; y no se observó recogida de suciedad durante el periodo de ensayo de una semana con estos materiales.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 10 de Mayo de 1965, bajo el número 454.726, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1.- Un procedimiento para la preparación de una composición de masilla plastificada basada sobre un polímero elastómero sólido de alto peso molecular, caracterizado porque un polímero de polisulfuro líquido es mezclado en dicha composición de masilla durante la preparación de
10 la misma.

 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado además porque se mezcla material de carga en dicha composición de masilla.

 3.- Un procedimiento según las reivindicaciones
15 1 y 2 caracterizado además porque el mezclado de polímero de polisulfuro líquido en la composición de masilla se efectúa a una temperatura de 21 a 76°C.

 4.- Un procedimiento para la aplicación de una composición de masilla caracterizado porque se utiliza
20 como composición de masilla una composición que resulta exenta de pegajosidad por exposición a la atmósfera, y que se forma mezclando un polímero elastómero sólido de alto peso molecular, un plastificante y un polímero de poli-sulfuro líquido.

25 5.- Un procedimiento según la reivindicación 4 caracterizado además porque se mezcla también material de carga con los otros componentes de la composición de masilla.

30 6.- Un procedimiento para la preparación de una composición de masilla plastificada.

326512

9 MAY 1966



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 9 MAY 1966

P. A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder

BG/.-