

P.- 34.456

M-6274-K



336947

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 17 de Febrero de 1.967, con el núm. 336.947

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de UNION CARBIDE CORPORATION, entidad norteameri
cana, establecida en 270 Park Avenue, Nueva York, N.Y.,
Estados Unidos de América, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE COMPOSICIONES
DE AMIANTO"

El invento se refiere a amianto que ha sido
modificado por la reacción con un ácido orgánico olefíni-
camente insaturado, y a productos poliméricos que contie-
nen el amianto modificado como material de carga.

La producción de resinas de poliéster insatu-

5
28.3.67.



rado reforzadas con fibras ha sido conocida desde hace mu-
 chos años, y actualmente es una industria principal. Las
 propiedades de dichas resinas reforzadas han sido revalo-
 rizadas tratando el material de carga fibroso con un mate-
 5 rial de recubrimiento que pueda copolimerizarse con el po-
 liéster. Ilustraciones de dichos tratamientos incluyen la
 utilización de viniltrietoxi silano y cloruro metacrilato
 crómico, para recubrir fibras de vidrio. Sin embargo, has-
 ta ahora, no se han conocido materiales, utilizados para
 10 recubrir los materiales de carga fibrosos, que reaccionen
 químicamente con las fibras. Más bien, los recubrimientos
 conocidos forman una unión adherente o mecánica entre el
 recubrimiento y las fibras, que en muchos casos es una ex-
 celente unión, pero que evidentemente no es tan fuerte co-
 15 mo la unión que se formaría si el recubrimiento reacciona-
 se realmente con las fibras.

El presente invento está basado en el descu-
 brimiento de que ciertos ácidos orgánicos insaturados
 reaccionan con el amianto, y que el amianto modificado re-
 20 sultante es un excelente material para ser utilizado como
 material de carga para los productos poliméricos que se
 forman por polimerización a través de un doble enlace ole-
 fínicamente insaturado. Así, el invento crea un amianto
 modificado que comprende el producto de reacción de amian-
 25 to con un ácido orgánico insaturado. El invento crea tam-
 bién composiciones poliméricas que contienen el nuevo
 amianto modificado como material de carga reactivo.

El amianto que se emplea en el invento es pre-
 feriblemente el amianto crisotilo común, aunque se pueden
 30 utilizar otros tipos de amianto, incluyendo antofilita,

28.3.67.



amosita y crocidolita.

Se pueden emplear muchos tipos de ácidos orgánicos insaturados para modificar el amianto. Por ejemplo, son muy útiles los ácidos alquenoicos. Ácidos alquenoicos ilustrativos específicos incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido vinil acético, ácido oleico, ácido decenoico, ácido dodecenoico y otros ácidos alquenoicos que tienen, por ejemplo, hasta 18 átomos de carbono. Los ácidos alquenoicos preferidos son los que tienen hasta 4 átomos de carbono, siendo lo más preferidos los ácidos acrílico y metacrílico. Los ácidos alca dienicos y alcatrienicos son también útiles en el invento, tal como se ilustra por la utilización de ácido linoleico y ácido linolenico. Otros ácidos útiles incluyen ácido cinámico, monoésteres de ácido fumárico y ácido maleico, ácido ciclohex-4-enoico, ácido biciclo (2.2.1) hept-2-eno-4-carboxílico, ácido cinamilacrílico, y similares. En general, se pueden emplear en el invento cualquier ácido orgánico monocarboxílico que tenga uno o más dobles enlaces olefínicos y que tenga una constante de disociación pK_a en el margen entre aproximadamente 10^{-2} y aproximadamente 10^{-8} . Se prefieren los ácidos alquenoicos.

La proporción de los reaccionantes puede variar ampliamente, por ejemplo se pueden emplear desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 100, y preferiblemente desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 5 g de ácido por g de amianto.

Se puede desear incluir un inhibidor de polimerización vinílica convencional, tal como hidroquinona, en la mezcla de reacción, con el fin de impedir una poli-



merización indebida del ácido.

El amianto modificado del invento es producido haciendo reaccionar amianto con el ácido bajo condiciones que activan la esterificación del amianto en lugar de la separación o extracción de cantidades principales de magnesio a partir del amianto, para formar la sal de magnesio del ácido. Hablando de manera general, la reacción se lleva a cabo calentando una mezcla de ácido insaturado y amianto durante un período de tiempo suficiente para producir el amianto esterificado. La temperatura de reacción es una temperatura elevada, por ejemplo desde aproximadamente 50°C hasta aproximadamente 200°C, y preferiblemente desde aproximadamente 80°C hasta aproximadamente 120°C. El tiempo de reacción depende de factores tales como la naturaleza y proporción de los reaccionantes, temperatura, y similares, pero usualmente estará en el margen entre aproximadamente 10 minutos y aproximadamente 48 horas, y preferiblemente entre aproximadamente 15 minutos y aproximadamente 3 horas. Un método deseable para llevar a cabo el procedimiento del invento consiste en agitar una suspensión calentada de amianto en un medio de reacción que es disolvente para el ácido. La elección del disolvente dependerá de la naturaleza del ácido, y de la temperatura y presión de reacción (se prefiere la presión atmosférica, aunque se pueden emplear, si se desea, presiones superiores a la atmosférica o inferiores a la atmosférica). Cuando se emplea un ácido alquenoico, medios de reacción útiles incluyen acetona, etanol, metil etil cetona, tolueno, agua, xileno, o mezclas de los mismos. Con el fin de favorecer la adición del ácido al amianto en lugar

30
28.3.67.



de la extracción de magnesio, se prefiere un medio de
reacción no acuoso o una solución acuosa de ácido que con
tenga 10% o más en peso del ácido. Se evitan preferible-
mente cantidades de agua en la mezcla de reacción superio
5 res a aproximadamente 90% en peso de la mezcla de ácido/
agua. Bajo algunas condiciones puede ser deseable dispo-
ner un medio para eliminar o separar continuamente el
agua según se forma durante la reacción. Dichos medios
pueden ser separación azeotrópica u otro procedimiento
10 convencional. La proporción de medio de reacción puede va-
riar ampliamente. Por ejemplo, el ácido puede constituir
entre aproximadamente 1 y 100% en peso de la mezcla de
ácido y medio de reacción. Preferiblemente, el ácido cons-
tituye entre aproximadamente 10 y aproximadamente 40% en
15 peso de la mezcla de ácido y medio de reacción, especial-
mente cuando el medio de reacción es agua.

El amianto modificado del invento puede ser
recuperado por procedimientos convencionales. Por ejemplo,
el amianto modificado puede ser separado de la mezcla de
20 reacción por filtración, que puede estar seguida por un
lavado con disolvente para separar el ácido que no haya
reaccionado.

El amianto modificado es bastante sensible al
agua y por esto es mantenido preferiblemente seco durante
25 el almacenamiento.

Un segundo aspecto principal del invento se
refiere a la utilización del nuevo amianto modificado co-
mo material de carga para polímeros. Dichos polímeros in-
cluyen poliésteres insaturados, especialmente mezclas de
30 los mismos con estireno u otra composición monomérica in-



saturada, aceites secantes, polímeros de uretano insaturados, poliamidas insaturadas, y similares. Ejemplos más específicos incluyen los poliésteres y soluciones en estireno de los mismos, producidos a partir de ácido maleico, ácido tetrahidroftálico, ácido ftálico, propilén glicol, etilén glicol, dietilén glicol y similares. También se pueden emplear en el invento aceites secantes derivados de aceite de linaza, aceite de ricino, aceite de tung y similares, así como resinas alcídicas y resinas de uretano derivadas de los mismos. Se pueden emplear poliuretanos insaturados derivados, por ejemplo, de fumarato de bis(2-isocianato etilo) y un poliol, preferiblemente un diol. Son también útiles poliamidas insaturadas tales como las derivadas de fumarato de bis(2-isocianato etilo) y un ácido dicarboxílico.

Los polímeros cargados del invento pueden ser producidos por polimerización con radicales libres convencional, de una mezcla del polímero insaturado y del amianto modificado. Se pueden emplear iniciadores o activadores convencionales para activar la polimerización. Es conocida la naturaleza y utilización de dichos materiales. Por ejemplo, peróxido, compuestos azoicos y secadores metálicos son iniciadores y activadores de polimerización bien conocidos.

La proporción entre el amianto modificado y el polímero puede variar dentro de un amplio margen. Por ejemplo, el amianto puede ser empleado en cantidades desde aproximadamente 5% en peso, y menores, hasta aproximadamente 85% en peso, y superiores, estando basados los porcentajes sobre el peso del amianto más el polímero.

28.3.67.



Las proporciones preferidas son de aproximadamente 15 a aproximadamente 60% en peso de amianto, basado sobre el peso de amianto más polímero.

5 La utilidad de los polímeros cargados del invento es acrecentada a causa de la mejora de propiedades comunicada por el amianto modificado. Por ejemplo, las resinas de poliéster cargadas, producidas de acuerdo con el invento, tienen propiedades mecánicas mejoradas.

Los siguientes ejemplos ilustran el invento:

10

Ejemplo 1

Se introdujo una mezcla de 1260 g de ácido acrílico, 2240 ml de tolueno y 12,6 g de hidroquinona en un matraz de fondo redondo equipado con agitador, termómetro y condensador de reflujo. Se añadió amianto crisotilo de fibra corta (150 g) en pequeñas porciones, con agitación, hasta lograr la dispersión máxima, y la mezcla de reacción fue calentada hasta 110°C, y fue mantenida a esta temperatura durante 10 horas. Al completarse el período de reacción, la mezcla de reacción fue filtrada y el producto de amianto modificado fue secado a 105°C durante 3 días.

15

20

Ejemplo 2

25 Por un procedimiento análogo al descrito en el Ejemplo 1, se produjo un amianto modificado con ácido acrílico, a partir de una mezcla de reacción de 120 g de amianto crisotilo de fibra corta, 602 g de ácido acrílico, 2550 ml de agua, y 6 g de hidroquinona. La reacción se realizó a 100°C durante 3 horas. Después de filtrar, el

30
28.3.67.



producto fue secado a 105°C durante 14 días.

Ejemplo 3

5 Los productos de amianto modificado de los
ejemplos 1 y 2 fueron empleados como materiales de carga
para una resina de poliéster. El poliéster fue preparado
a partir de 1,33 moles de anhídrido maleico, 1,0 moles de
ácido isoftálico y un exceso de 5% de una mezcla 80-20 mo-
lar de dietilén glicol y etilén glicol. Se preparó el po-
10 liéster de una manera convencional hasta un índice de áci-
do de 20, y fue diluido con estireno hasta 70% en peso de
sólidos. El poliéster contenía hidroquinona (0,005%) y
ter-butil-catecol (15 ppm, basado sobre el estireno), co-
mo inhibidores.

15 El material de carga y el poliéster fueron pe-
sados dosificadamente en las proporciones indicadas en la
Tabla I siguiente, hasta obtener un peso total de 50 g.
Se añadió 1% de iniciador de peróxido de benzoilo, y la
mezcla de poliéster y material de carga fue amasada en
20 frío en un molino de rodillos de 75 x 200 mm, durante 5
minutos. La carga fue transferida entonces a un molde de
compresión de 132 mm, y fue moldeada a 120°C y 30 tonela-
das de presión durante 10 minutos. La Tabla I siguiente
ilustra propiedades representativas obtenidas con diversas
25 proporciones de poliéster/material de carga. También se
ilustran, con fines de comparación, las propiedades obteni-
das utilizando amianto sin modificar como material de car-
ga.

28.3.67.

336947

TABLA I

Propiedades de poliésteres cargados

Poliéster/mate- rial de carga, en peso	Material de carga	Propiedades de tracción			Propiedades de flexión	
		Resistencia a la trac- ción (1)	% de alarga- miento	Módulo de elasticidad (2)	Resistencia a la flexión (1)	Módulo de flexión (2)
50	Amianto	276,50	1,8	27,02	630,0	55,72
	Ejemplo 1	453,25	2,7	25,90	860,3	49,98
55	Ejemplo 2	293,40	1,1	52,50	2375,8	551,60
	Amianto	459,20	2,1	30,45	766,5	73,5
40	Ejemplo 1	546,00	5,9	23,31	916,3	52,43
	Ejemplo 2	467,60	3,4	26,60	730,1	43,40
35	Amianto	523,95	2,8	25,27	865,2	41,93
	Ejemplo 1	370,30	1,3	54,60	3110,1	288,40
70	Ejemplo 2	596,75	2,4	31,50	1005,2	70,0
	Amianto	458,50	3,3	22,26	858,9	49,28
30	Ejemplo 1	358,05	1,0	46,41	3016,3	307,30
	Ejemplo 2	546,00	5,3	24,50	988,4	58,38
60	Amianto	494,55	4,8	18,76	924,7	46,76
	Ejemplo 1	340,20	1,3	37,17	1642,9	122,50

-1



336947

TABLA I (Continuación)

Propiedades de poliésteres cargados

Propiedades de compresión ^x

Poliéster/mate- rial de carga, en peso	Material de carga	Resistencia a la compresión (1)	Módulo de compresión (3)	Espesor de la muestra (4)
50	Amianto	1183,0	16,17	0,056
	Ejemplo 1	1923,6	17,64	0,058
	Ejemplo 2	1746,5	52,85	0,67
45	Amianto	1367,8	20,72	0,068
	Ejemplo 1	1932,0	19,46	0,069
40	Amianto	1425,9	18,48	0,073
	Ejemplo 1	1471,6	18,13	0,075
	Ejemplo 2	1711,5	50,19	0,086
35	Amianto	1844,5	20,58	0,087
	Ejemplo 1	1661,1	19,81	0,090
	Ejemplo 2	1699,6	49,70	0,097
30	Amianto	1373,4	21,84	0,111
	Ejemplo 1	1556,8	20,30	0,104
	Ejemplo 2	1666,0	48,93	0,118

^x Las propiedades de flexión y compresión se determinaron con muestras o probetas no convenciona-
les. Los datos son susceptibles de confianza sólo con fines de comparación.

(1) kg/cm²

(2) kg/cm² x 10³

(3) kg/cm² x 10²

(4) El espesor de la muestra o probeta es inversamente proporcional a la densidad. Las propiedades
de flexión y de compresión deberán tener valores mayores con densidad aumentada de espesor dis-
minuido.

336947





N O T A

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

- 5 1.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones de amianto que comprenden hacer reaccionar amianto y un ácido monocarboxílico olefinicamente insaturado.
- 10 2.- Las mejoras según la reivindicación 1, en las que dicho ácido monocarboxílico olefinicamente insaturado es un ácido alquenoico.
- 3.- Las mejoras según la reivindicación 2, en las que dicho ácido alquenoico es ácido acrílico.
- 15 4.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones de amianto que comprenden curar el producto de reacción de una mezcla de un poliéster que contiene in saturación olefínica y la composición según la reivindicación 1.
- 20 5.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones de amianto.
- 22 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

336947

28.3.67.



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

Madrid,

3 ABR. 1967

P. A.

Alberto de Ezaburu

Por Poder

G.D.S.
28.3.67.

- 12 -

336947