



PATENTE DE INVENCION

=====
393 B-127.
=====

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UNA
MASA PLASTICA ADHESIVA A BASE DE AZUFRE".

Solicitante: SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE,
entidad francesa, residente en: 16, Cours
Albert 1^{er}, PARIS 8e, Francia.

El presente invento se refiere a un procedimiento para la fabricación de una masa plástica a base de azufre y de compuestos orgánicos.

Ya se conocen diversas composiciones plásticas, formadas por calentamiento de azufre con ciertos

5.

- 2 -
337593



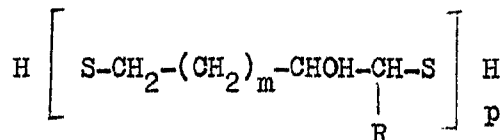
- compuestos orgánicos, en particular politiometileno-
alcanoles o hidrocarburos etilénicos que presentan
utilidad en diferentes aplicaciones, particularmente
para el revestimiento del hormigón o del asfalto. La
5. presente invención introduce un perfeccionamiento
con relación a las composiciones conocidas, particu-
larmente porque permite obtener una excelente adhe-
rencia no tan solo sobre el hormigón, el ladrillo o
el asfalto, sino también sobre metales, tales como,
10. por ejemplo, el acero, fundición, aluminio, etc.,
sobre vidrio, materias plásticas y la madera.
- El procedimiento según el presente invento,
consiste en incorporar al azufre fundido, a la vez,
un politiometilen-alcanol, un polímero de olefina, y
15. eventualmente un compuesto etilénico y en calentar
la materia, así obtenida, hasta la formación de una
masa homogénea y plástica.
- De preferencia, la mezcla sometida al ca-
lentamiento comprende de 40% a 95% de azufre elemen-
tal, estando constituido el resto, por los coadyuvan-
20. tes antes indicados, prescindiendo de las cargas, pig-
mentos, colorantes u otras materias similares, que
pueden añadirse igualmente.
- Los politiometilen-alcanoles, utilizables
25. en la ejecución del invento, son a su vez, por regla
general, substancias más o menos resinosas o cerosas;
se designan en el curso de la presente descripción
por el término "resina R_s". Estos cuerpos se forman,
del modo conocido, cuando se hace reaccionar un
30. halógeno-epoxi-alcano, simultáneamente con sulfuro de



337593

- hidrógeno y con una solución acuosa de un polisulfuro de metal alcalino o alcalino térreo. El halogenoepoxi-alcano puede ser, por ejemplo, el cloro-1-epoxi-5,6-hexano; cloro-2-epoxi-5,6-hexano; cloro-1-epoxi-4,5-pentano; cloro-1-epoxi-3,4-butano; bromo-2-epoxi-3,4-butano; cloro-1-epoxi-2,4-butano; cloro-1-epoxi-2,3-propano, etc., pudiendo, por otra parte ser la posición del halógeno diferente de la que indican estos ejemplos. El último de los productos citados, conocido bajo la denominación de epiclorhidrina, es un producto químico muy corriente y accesible económicamente en cantidades importantes, es pues, especialmente práctico para la invención. Así, pues, el politioetileno alcohol muy recomendable como aditivo, en el área del nuevo procedimiento, es el que se obtiene por la condensación de 1,5 a 2 moles de epiclorhidrina y de por lo menos 1 mole de H₂S con una mol de polisulfuro alcalino o alcalino-térreo en solución acuosa, a una temperatura situada entre la temperatura ambiente y 100°C.

Las "resinas R_s" podrían representarse por la fórmula:



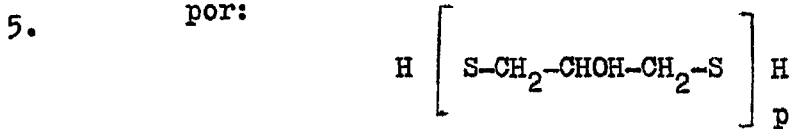
25. en la que m es por regla general un número de 0 a 17 y con frecuencia de 0 a 3; R es un átomo de hidrógeno o bien un alcohol cuyo número de átomos de carbono no excede, por regla general, de 16 y, con frecuencia, es de 1 a 3. El índice p es 2 por lo menos y puede



337593

tomar valores bastante elevados, por ejemplo, del orden de 40, de preferencia p es de 4 a 24.

En el caso particular en que la resina R_s se derive de la epiclohidrina, puede ir representada por:



donde p es de 4 a 24, siendo el peso molecular de la resina, por regla general de 500 a 3.000.

10. Las resinas R_s utilizadas de preferencia, son solubles en el dioxano, en el tetrahidrofurano y en la dimetilformamida; se disuelven en el azufre fundido a unos 150°C.

15. Las poliolefinas, incorporadas al azufre juntamente con la resina R_s, son polímeros y/o copolímeros hidrocarburos etilénicos, tales como: etileno, propileno, buteno, isobuteno, pentenos, hexenos, heptenos, octenos, etc. Se obtienen resultados industriales particularmente favorables con polibutenos y poliisobutenos.

20.

Estos polímeros o copolímeros son líquidos, cerosos o sólidos a la temperatura ambiente. Sus pesos moleculares, determinados por la medición de la viscosidad, son de preferencia del orden de 200 a 20.000 o mejor aún de 400 a 11.000.

25.

La poliolefina o poliolefinas pueden incorporarse al azufre antes, después o simultáneamente con la adición de la resina R_s. También se puede mezclar primero, en caliente, la resina R_s con la poliolefina elegida.

30.



337593

5. Existe reacción y no simple mezcla entre el polímero de olefina y el azufre. En efecto, la introducción de poliolefina en la mezcla Azufre + R_g va acompañada de un desprendimiento de sulfuro de hidrógeno; hay, pues, deshidrogenación y reacción subsiguiente con el azufre.

10. Según lo que se sabe respecto a las reacciones del azufre con las olefinas, estas reacciones son facilitadas por la presencia de polisulfuros o de tioles. En el caso del presente invento, la resina R_g que es un polisulfuro ditiol, facilita la reacción entre el azufre y el polímero de olefina. Si se ensaya hacer reaccionar directamente el azufre con el polímero de olefina, la reacción es mucho más larga (de 8 a 12 horas) y el producto obtenido no posee las cualidades plásticas del azufre plastificado obtenido partiendo de la resina R_g . El empleo de la resina R_g es, pues, necesario para la reacción con el polímero de olefina y eventualmente una olefina monómera.

20. Las propiedades rheológicas de la masa plástica, según el invento, pueden modificarse en el sentido de una mayor plasticidad, mediante la adición al sistema azufre-resina R_g -poliolefina, de un hidrocarburo etilénico. Con este objeto pueden emplearse 25. diferentes compuestos etilénicos, como por ejemplo: hidrocarburos alifáticos olefínicos, particularmente isobuteno, diisobuteno, triisobuteno, etc.; cicloalquenos, como ciclopenteno, ciclohexeno, etc.; terpenos, tales como pineno, canfeno, alocimeno, micerno; aralquenos, como por ejemplo, estireno, alfa-metil-estireno, 30.



337593

5. cloroestireno, indeno; dienos, tales como, aleno, butadieno, isopreno, cloropreno, hexadieno, 1,5, dialilo, dimetalilo, heptadieno-1,6, ciclopentadieno; otros hidrocarburos no saturados como, por ejemplo, vinilciclopentadieno, vinilciclohexeno; divinilacetileno, divinilbenceno, trivinilbenceno, hexatrieno, etc.

10. Es particularmente práctico el empleo, del estireno o de los derivados directos del estireno, como por ejemplo, alfa-metil-estireno, así como el empleo de las olefinas que tengan de 4 a 12 átomos de carbono, y muy particularmente el isobuteno, diisobuteno y tri-isobuteno.

15. El modo operatorio general para obtener la nueva materia plástica objeto de la invención, consiste en calentar por lo menos, 40 partes en peso de azufre con 60 partes en peso de una mezcla que comprenda la resina R_g , el polímero de olefina tal como se ha definido anteriormente y eventualmente el compuesto etilénico.

20.

La relación en peso de la resina R_g con el polímero de olefina puede estar comprendida entre 0,01 y 99, pero con preferencia, entre 0,2 y 5.

25. Cuando se emplea más de un compuesto etilénico, su peso es de 0 a 10 partes y, de preferencia, de 0,5 a 5 partes por 1 de resina R_g .

30. En definitiva, las proporciones de las materias utilizadas para la preparación de la masa plástica, pueden variar entre los límites ponderales siguientes:



337593

Azufre	40%	a	95%
politiometilen-alcanol	0,05%	a	59,5%
polímero de olefina	0,05%	a	59,5%
compuesto etilénico	0	a	49,5%

5. La masa plástica, según el invento, puede obtenerse igualmente por adición separada, simultánea de la resina R_g de la poliolefina y eventualmente de uno o de varios compuestos etilénicos o azufre fundido y subsiguiente calentamiento.
10. Por otra parte, el invento puede efectuarse partiendo de una masa plástica preparada previamente mediante calentamiento del azufre con la resina R_g, según el método conocido, por adición ulterior de una poliolefina y, eventualmente de un hidrocarburo etilénico, y luego calentamiento de la mezcla fundida obtenida.
15. Otro modo operatorio consiste en modificar una resina R_g por reacción de un compuesto etilénico, de modo conocido, y utilizarla después juntamente con una poliolefina para la incorporación y calentamiento con azufre fundido.
20. También se puede tomar una masa de azufre plastificado con la resina R_g y con un compuesto etilénico, según la técnica anterior y disolver en esta masa cuando está en estado fundido, una o varias poliolefinas.
25. La preparación según el invento, se efectúa a una temperatura de 100° a 200°C, sobre todo entre 110° y 160°C y con preferencia entre 140° y 150°C, a la presión atmosférica o bien bajo presión, si la
- 30.

337593



naturaleza del compuesto etilénico, eventualmente añadido, lo exige.

5. La duración de la reacción del azufre elemental con el polímero de olefina en presencia de la resina R_g, modificada o no, varía de 1 a 8 horas y de preferencia, entre 1 y 4 horas, según el porcentaje del polímero.

10. Las condiciones antes indicadas son respetadas de modo que la masa plástica obtenida sea soluble en el azufre fundido, es decir, que después de 1 hora de calentamiento a 150°C la masa sea homogénea y que la misma dé una película homogénea después del enfriamiento.

15. Uno de los empleos de las nuevas materias plásticas, según el presente invento, consiste en la colocación de bandas de señalización de carreteras para suelos bituminosos u hormigonados. Este material se adhiere de un modo excepcional. Las bandas de señalización permanecen intactas al cabo de un año, sin descascarillarse, a pesar de un tráfico intenso. Para este uso, se le puede emplear solo o con bolas de vidrio especiales para aumentar el poder reflejante. También se le puede añadir, espolvoreándole, durante la colocación de las bandas con una máquina especial,
20. bolas de materias plásticas o de caucho natural o sintético; en este último caso, se mejoran sensiblemente las propiedades de rodamiento, así como el coeficiente de rozamiento.
- 25.

30. Este material puede emplearse también como enlucido para la construcción; puede igualmente uti-

337593



lizarse en la preparación de pinturas, solo o mezclado con colorantes convenientes.

5. Puede emplearse asimismo, como revestimiento del suelo por colada directa o con una mezcla de arena o de grava con las cuales constituye un verdadero cemento. Este material puede también servir de junta que presenta una perfecta hermeticidad.

10. Los ejemplos no limitativos que siguen, ilustran algunos modos de preparación de la masa plástica y de los recubrimientos efectuados con dicha masa, según el presente invento.

El ejemplo 1 se refiere a un método conocido de preparación de una resina R_g.

EJEMPLO 1 -

15. Preparación de un politimetilen-alcanol (resina R_g).

20. En un reactor conveniente, se añaden a 8 kg de agua, 8,4 kg de solución de sosa al 48% en peso y 1,6 kg de azufre pulverizado; se agita la mezcla inyectando sulfuro de hidrógeno gaseoso. Cuando la cantidad de H₂S introducida es de 2 kg, se añaden con agitación a 85° ± 5°C, 9 kg de epíclorhidrina, a la vez que se continúa inyectando H₂S en exceso. Después de terminada la inyección de epíclorhidrina se agita durante 1 hora a 85°C sin introducción de sulfuro de hidrógeno, fijándose así 3,4 kg de H₂S sobre los 4 kg utilizados.

25. Después de decantación a unos 75°C se lava tres veces con 8 kg de agua fría y se deshidrata a 110°C con agitación, lo cual da aproximadamente 10 kg de resina blanda; esta resina funde a unos 80°C; es
- 30.

337593



soluble en tetrahidrofurano, dioxano, metilformamida, dimetilsulfóxido y en azufre fundido; este último se plastifica cuando contiene la resina en cuestión. El análisis de la resina da:

5. S = 50 % SH = 12 %

EJEMPLO 2 -

Se mezclan 90 kg de azufre a 145°C con 5 kg de resina R_s y se añaden, simultáneamente, 5 kg de polibuteno de peso molecular 840, con agitación durante 1 hora a 145°C, después del final de la adición de R_s y del polibuteno.

Se obtiene después de colada, una masa homogénea, muy adherente sobre el acero, el vidrio, el aluminio, el hormigón y el asfalto.

15. EJEMPLO 3 -

Se mezclan 83 kg de azufre líquido con 5 kg de resina R_s, a 145°C y con 5 kg de polibuteno de peso molecular 840 después de 1 hora a 145°C con agitación; se enfrían y se añaden 7 kg de estireno a 115°C. Se agita durante 1 hora a 115°C. Se obtiene una solución homogénea que, enfriada, da una masa plástica que puede servir para colar bandas de señalización de carreteras sobre hormigón o sobre asfalto. Las bandas permanecen en servicio al cabo de un año sin descascarillarse a pesar de un tráfico intenso.

EJEMPLO 4 -

Se procede como en el ejemplo 3, añadiéndose después 1,75 kg de pigmento mineral y 0,05 kg de colorante orgánico "Jaune Orazol" a 145°C. La masa termoplástica obtenida, refundida y colada con una



337593

máquina especial provista de una pistola pulverizadora calentada, se emplea para colocar bandas de señalización de carreteras directamente sobre revestimientos bituminosos y sobre hormigón. En los dos casos, se nota una adherencia excelente y una perfecta resistencia al desgaste por los neumáticos. Estas bandas permanecen utilizables al cabo de un año, sin descascarillarse.

5.

EJEMPLO 5 -

10.

Una masa termoplástica, idéntica a la del ejemplo 2, después de enfriamiento se refunde y se coloca sobre una pared de hormigón, lo cual proporciona una capa protectora que resiste muy bien a la intemperie, así como al anhídrido sulfuroso.

15.

EJEMPLO 6 -

Se repiten las operaciones del ejemplo 2, pero se reemplaza el polibuteno por 5 kg de polietileno de peso molecular 7.000. La masa plástica obtenida se adhiere a los mismos materiales que se han citado en el ejemplo 2.

20.

EJEMPLO 7 -

Se prepara una masa termoplástica idéntica a la del ejemplo 2 y se añaden 200 kg de arena. Se mezclan a 120° y se cuele; se obtiene un revestimiento para el suelo de excelente calidad.

25.

EJEMPLO 8 -

Se hacen reaccionar con 70 kg de azufre líquido a 145°C, simultáneamente 10 kg de resina R_g y 10 kg de polibuteno de masa molecular 840; se deja este producto 2 horas a 145°C. Después de enfriamiento

30.



337593

a 115°C, se añaden 10 kg de estireno y se mantiene la temperatura durante 1 hora a 115°C. Por subsiguiente colada, se obtiene una masa homogénea muy plástica, muy adherente en particular sobre el asfalto y el hormigón.

5.

EJEMPLO 9 -

A 82 kg de azufre líquido a 145°C, se añaden 8 kg de resina R_s y 2 kg de poliisobutileno de peso molecular 2.000. Después de 2 horas de calentamiento a 145°C, se enfrían a 115°C y se añaden 8 kg de estireno. Se agita durante 1 hora a 115°C. Después de colada, se obtiene una masa termoplástica que se adhiere muy bien al vidrio, al asfalto, al ladrillo, al hormigón, al acero y al aluminio.

10.

EJEMPLO 10 -

En el ejemplo 9, el polímero se reemplaza por 2 kg de poliisobutileno de peso molecular 11.000. Se obtiene una masa muy viscosa y muy adherente, después de colada sobre los mismos materiales que en el ejemplo 9.

20.

EJEMPLO 11 -

Se calientan primero 8 kg de resina R_s con 6 kg de alfa-metil-estireno a 120°C durante a hora. La resina, así modificada, se añade a 83 kg de azufre fundido, a 130°C al mismo tiempo que 3 kg de copolímero etileno-propileno de peso molecular 4.400 con 55 moles % de etileno. El conjunto se calienta aún bajo agitación, durante 3 horas, progresivamente de 130° a 150°C.

25.

30.

La masa plástica obtenida es similar a la



337593

del ejemplo 9.

EJEMPLO 12 -

5. En el ejemplo 2, el polibuteno se reemplaza por 5 kg de polipropileno atáctico de peso molecular 3.800. La masa obtenida es similar a la del ejemplo 2.

EJEMPLO 13 -

10. Después de calentamiento de 1 hora a 145°C, en la preparación según el ejemplo 12, se deja descender la temperatura a 120°C y se la añade 1 kg de cloropreno, después de lo cual esta temperatura se mantiene durante 1 hora 1/2. La masa obtenida es similar a la del ejemplo 12, pero más flexible.

- N O T A -

15. 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

20. corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia, con fecha 11 de marzo de 1966, bajo el número PV.53.146, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del

25. referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UNA MASA PLASTICA ADHESIVA A BASE DE AZUFRE"; caracterizándose por lo siguiente:

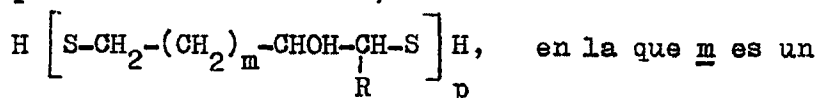
30. 1ª.- Procedimiento para la fabricación de una masa plástica adhesiva a base de azufre, caracte-



337593

rizado porque comprende calentar con agitación, entre 100°C y 200°C, hasta que se forme una masa homogénea, una mezcla compuesta de 40 a 95 partes en peso de azufre fundido, de 0,05 a 59,5 partes en peso de politiometilen-alcanol, de fórmula :

5.



número comprendido entre 0 y 17, p es un número comprendido entre 4 y 24 y R significa un átomo de hidrógeno o un radical alcohilo que contiene de 1 a 16 átomos de carbono, que tiene un peso molecular comprendido entre 500 a 3.000 aproximadamente, procediendo dicho politiometilen-alcanol de la reacción de un halógeno-epoxi-alcano, en particular la epiclorhidrina,

10.

con una solución acuosa de un polisulfuro alcalino o alcalino-térreo y con sulfuro de hidrógeno, a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 100°C, de 0,05 a 59,5 partes en peso de un polímero de olefina, tal como el que resulta de la polimerización o copolimerización de olefinas que contienen de 2 a 8 átomos de carbono y que tienen un peso molecular de 200 a 20.000, y preferentemente de 400 a 11.000, tal como el polibuteno o poliisobuteno, de 0 a 49,5 partes en peso de un hidrocarburo etilénico, tal como estireno o uno de sus derivados directos.

15.

2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la relación del peso de politiometilen-alcanol con el peso de polímero de olefina es de 0,2 a 5.

20.

3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la relación del peso de politiometilen-alcanol con el peso de polímero de olefina es de 0,2 a 5.

25.

30.

30.

3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la relación del peso de politiometilen-alcanol con el peso de polímero de olefina es de 0,2 a 5.



337593

1ª, caracterizado porque la relación del peso del hidrocarburo etilénico al del politimetilen-alcanol es de 0 a 10.

5. 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el calentamiento se efectúa entre 110º y 160ºC y de preferencia, entre 140º y 150ºC durante 1 a 3 horas.

10. 5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el polímero de olefina se añade a una masa plástica fundida, preparada previamente por la reacción de un politimetilen-alcanol con el azufre fundido y el conjunto se calienta hasta que se obtiene una masa homogénea.

15. 6ª.- Procedimiento, según la reivindicación 5ª, caracterizado porque a la expresada masa se la añade también un hidrocarburo etilénico.

20. 7ª.- "Procedimiento para la fabricación de una masa plástica adhesiva a base de azufre"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

4 MAR 1957

SOCIÉTÉ NATIONALE DE PÉTROLES D'AQUITAINE,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI

p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz.