

376012

376012

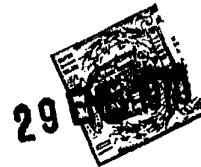
PATENTE DE INVENCION

REGION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE C-01
SUBCLASE B

Dossier 894.

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*



PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES  
PLASTICAS CON AZUFRE.

*Solicitante* SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE,  
entidad francesa, residente en : Tour  
Aquitaine, 92 COURBEVOIE, Francia.

5. La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de nuevas composiciones plásticas con azufre. En el momento actual el azufre plastificado es un material interesante en un cierto número de campos; en particular se puede utilizar para

376012

29



- revestimientos del suelo, el marcado de las carreteras; igualmente encunetra aplicaciones en la industria del cemento. Es preciso, pues, llegar a obtener este material, en cantidad importante, en las mejores condiciones de seguridad, por un procedimiento que no represente ningún peligro. Ahora bien, actualmente, la mayor parte del azufre plastificado se prepara incorporando al azufre, un plastificante que sea un compuesto orgánico, a menudo sulfurado, y que posea 1 o 2 funciones mercaptan. En el transcurso de la plastificación, hay una reacción entre el azufre fundido y las funciones mercaptan; una parte del ácido sulfhídrico correspondiente se desprende, lo que necesita una instalación especial de absorción, o bien la de una llama para quemar el  $\text{SH}_2$ . Además, el  $\text{SH}_2$  que se forma en el medio reaccional (plastificante + azufre) se desprende en forma de burbujas que crean en la masa plástica, una estructura porosa. El azufre plastificado obtenido por medio de un plastificante con funciones mercaptan presenta, pues, un cierto número de defectos; sus propiedades mecánicas quedan muy netamente disminuidas con relación a un azufre plastificado que no presenta estructura porosa; además, se desprende aún, en el momento de la utilización del material refundido, una cierta cantidad de  $\text{SH}_2$ , lo que presenta problemas tecnológicos de utilización.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.

La presente invención resuelve los diferentes problemas, porque utiliza como plastificante, compuestos sulfurados, que no desprenden ácido sulfhídrico en el transcurso de su reacción con el azufre fundido;

- 30.

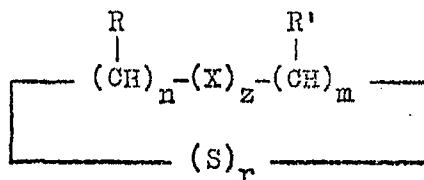


además, las masas plásticas obtenidas presentan una estructura muy homogénea, que permite su utilización en campos en los que se exigen buenas propiedades mecánicas.

5. El procedimiento, según la invención, consiste en hacer reaccionar el azufre fundido con una cantidad más o menos grande de polisulfuros cíclicos.

Los polisulfuros cíclicos que convienen para la obtención de masas plásticas con azufre, según la invención responden a la fórmula general:

10.



15. en la que: r puede tomar los valores de 2 o 3, n y m pueden variar de 1 a 8, R y R' idénticas o diferentes pueden ser hidrógeno, un radical hidrocarbonado monovalente que contenga de 1 a 12 átomos de carbono; estos radicales hidrocarbonados pueden ser alifáticos, saturados o insaturados, cicloalquilos saturados o insaturados, y aromáticos; X puede ser uno cualquiera de los agrupamientos siguientes: -NH-, -O-, -S-, -C-H (donde
20.  $\begin{array}{c} | \\ \text{R}'' \end{array}$

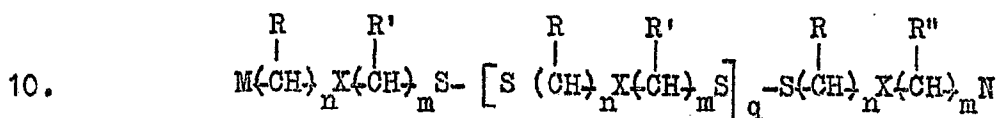
R'' puede ser H, CH<sub>3</sub> u -OH), -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-O-, -S-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-S) (el valor de p está comprendido entre 1 y 6), z puede ser 0 a 1.

25. Todos los di- o trisulfuros cíclicos que responden a la fórmula general convienen. Plastifican el azufre, por reacción con éste cuando se les mezcla con azufre fundido. Pueden obtenerse por uno cualquiera de los procedimientos conocidos de preparación de los poli



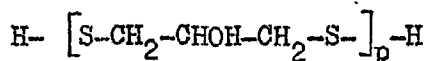
sulfuros cíclicos. 376012

Resultados interesantes se obtienen cuando se plastifica el azufre con los di- o trisulfuros cíclicos, obtenidos a partir de polisulfuros lineales, cuyo grado de polimerización es, al menos de 4, las posiciones  $\alpha$  y  $\omega$  están ocupadas por funciones tioles, OH, por cloro, o por cualquier otro agrupamiento funcional. Estos polisulfuros responden a la fórmula:



en la que m, n, R, R', X, tienen la misma significación que anteriormente, q tiene un valor medio de 4 a 24, M, N, idénticas o diferentes corresponden a las posiciones  $\alpha$  y  $\omega$  de los polisulfuros lineales.

15. Polisulfuros que convienen particularmente bien para la preparación de disulfuros cíclicos son aquellos en los que X está reemplazado por el agrupamiento CH-OH; se ha podido observar que la presencia de agrupamientos OH en el seno de un plastificante, con fiere al azufre plastificado una buena resistencia a la tracción. Tales compuestos están descritos en la patente francesa nº 1.425.283. Se trata de una resina politiometilen-alcanol de fórmula:



25. obtenida por reacción simultánea de un halógeno-epoxi-alcano sobre un polisulfuro alcalino o alcalino-térreo en presencia de ácido sulfhídrico.

El disulfuro cíclico obtenido es el hidroxí-4 ditiolano-1,2.

3756012



Igualmente convienen particularmente bien, disulfuros cíclicos en los que el agrupamiento X es un S, un oxígeno o un agrupamiento O-CH<sub>2</sub>-O.

- Se puede citar, por ejemplo, a título no limitativo, el tritiolano-1,2,4, la oxa-1 ditia-4,5 cicloheptano, el tritia-1,5,6 ciclounonano, el dioxo-1,3 ditia-6,7 ciclounonano, el dioxo-1,3 ditia-7,8 cicloun decano, el dioxo-1,3 ditia-8,9 ciclotridecano, el ditia-1,2 ciclooctano.
10. Los di- o trisulfuros cíclicos que actúan como de verdaderos plastificantes del azufre; hay reacción entre el azufre fundido y los polisulfuros sin desprendimiento de SH<sub>2</sub>. Se obtiene de este modo un polímero polisulfurado más o menos cargado de azufre elemental, según la proporción de azufre empleado.
15. El plastificante puede emplearse en todas las proporciones; se puede, principalmente, según el empleo particular, añadir al azufre proporciones muy variables, por ejemplo, del 1 al 99% en peso de este producto.
20. Si la composición plástica contiene de 0,5 a 30% en peso de azufre, posee las propiedades características de una goma o de un elastómero y puede, pues, utilizarse como junta o como mástico presentando al mismo tiempo la ventaja de una gran resistencia a los agentes químicos en razón de su contenido elevado en azufre. Si por el contrario, se utiliza una composición que contiene de 30 a 99% en peso de azufre, se obtiene un producto plástico que ha encontrado numerosas aplicaciones; forma un excelente enlucido, principalmente para el cemento, el
25. asfalto (para la colocación de bandas de señalización
- 30.

776012

29 ENERO 1970



- en carreteras) el ladrillo, u otros materiales similares; puede emplearse como material de enlosado o de muro; se puede igualmente utilizar este producto plástico como revestimiento de suelo por pegado directo, eventualmente con una mezcla de tierra y/o de grava, con las cuales constituye un verdadero cemento.
- 5.

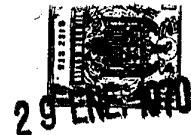
- Es evidente que la composición sulfurada obtenida puede ser modificada por todos los medios conocidos actualmente, y que tienen por finalidad conferirle una mayor adhesividad, cualidades de ininflamabilidad. Igualmente se puede incorporar al azufre plastificado (principalmente durante la colocación de las bandas en carretera) bolas de materia plástica, de caucho o de vidrio, o colorantes convenientes.
- 10.

- La reacción entre el azufre fundido y el plastificante polisulfurado cíclico puede efectuarse en una amplia gama de temperatura, pero puede estar comprendida entre 120° y 250°C; y de preferencia entre 140° y 160°C. Es precisa una agitación enérgica para obtener una mezcla homogénea.
- 15.
- 20.

- Según el procedimiento de la presente invención, esta reacción puede efectuarse en un recipiente abierto, mientras que en la preparación de las composiciones precedentemente descritas, era preciso conseguir la destrucción de SH<sub>2</sub> formado en el transcurso de la reacción.
- 25.

La duración de la reacción puede estar comprendida entre treinta minutos y algunas horas. Esta duración es función del polisulfuro empleado.

30. La reacción tiene lugar normalmente sin cata-



376012

lizador; sin embargo, la velocidad de reacción puede acelerarse si se añade en el medio reaccional, un catalizador constituido por una base orgánica y particularmente por una amina alifática terciaria, o cualquier otro catalizador básico.

Tras la reacción, el azufre plastificado puede ser almacenado en bloques o en forma de granulados. Se puede, tras cada ensayo, colar azufre plastificado en moldes con el fin de obtener probetas, y determinar las propiedades mecánicas del material.

Estas propiedades mecánicas son a la vez función de la cantidad de plastificante empleado, pero también de su naturaleza química. En el caso del azufre plastificado, se determinan tres medidas: la temperatura de transición vítrea  $T_g$ ; la resistencia a la tracción,  $R_t$  (medida por medio de una máquina Instron, con una velocidad de elongación de 0,5 cm/minuto); la resistencia al choque o resiliencia,  $R_c'$  (medida por medio de un flexómetro Dynstat). Las medidas se hacen sobre probetas coladas ocho días antes.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitarla.

EJEMPLO 1 -

En un recipiente de acero inoxidable, se funden 180 g de azufre en pastillas y se mantiene la temperatura a  $245^{\circ}C$ , se introducen en porciones, en 20 minutos, agitando al mismo tiempo vigorosamente, 20 g de hidroxí-4 ditiolano-1,2. La viscosidad aumenta sensiblemente, y se mantienen estas condiciones operatorias durante una hora. Se cuela una parte de la mezcla reaccio

- 8 376012



nal en moldes para la fabricación de probetas sobre las cuales, ocho días después, se efectúan las diferentes pruebas.

- Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) =  $0^{\circ}\text{C}$
- 5. - Resistencia a la tracción  $R_t = 24,5 \text{ Kg/cm}^2$
- Resistencia a los choques  $R_c = 90 \text{ g.cm/cm}^3$

EJEMPLO 2 -

- Se procede como en el ejemplo 1, pero utilizando 30 g de tritiolano-1,2,4 y 170 g de azufre elemental. Se obtiene una composición con azufre que posee las características siguientes:
- 10.

$$\begin{aligned} T_g &= -20^{\circ}\text{C} \\ R_t &= 9 \text{ kg/cm}^2 \\ R_c &= 120 \text{ g. cm/cm}^3 \end{aligned}$$

15. EJEMPLO 3 -

180 g de azufre fundido se mezclan energicamente con 20 g de oxa-1 ditia-4,5 cicloheptano. Las restantes condiciones son idénticas a las del ejemplo 1.

- El producto obtenido tiene una temperatura de transición vítrea de  $-20^{\circ}\text{C}$ .
- 20.

EJEMPLO 4 -

180 g de azufre fundido se mezclan con 20 g de tritia-1,5,6 ciclononano.

El producto obtenido tiene las características:

- 25.
- $$\begin{aligned} T_g &= -47^{\circ}\text{C} \\ R_t &= 14 \text{ kg/cm}^2 \\ R_c &= 173 \text{ g. cm/cm}^3 \end{aligned}$$

EJEMPLO 5 -

- A 180 g de azufre fundido, y mantenido a  $150^{\circ}\text{C}$ , se añaden en porciones, agitando, 20 g de dioxa-1,3 di-
- 30.



tia-6,7 ciclononano. Estas condiciones se mantienen durante 1 hora; la composición homogénea así obtenida tiene las características:

5.  $T_g = -42^{\circ}\text{C}$   
 $R_t = 14,5 \text{ kg/cm}^2$   
 $R_c = 122 \text{ g. cm/cm}^3$

EJEMPLO 6 -

10. Se utilizan 180 g de azufre fundido y 20 g de dioxa-1,3 ditia-7,8 cicloundecano. La temperatura de transición vítrea del azufre plastificado es de  $-48^{\circ}\text{C}$ .

EJEMPLO 7 -

15. En este ejemplo, se reemplaza el disulfuro precedente por el dioxa-1,3 ditia-8,9 ciclotridecano conservando al mismo tiempo las mismas condiciones operatorias. La composición obtenida presenta las propiedades siguientes:

$$T_g = -60^{\circ}\text{C}$$
$$R_c = 86 \text{ g. cm/cm}^3$$

EJEMPLO 8 -

20. Se realiza una composición sulfurada por reacción de 170 g de azufre fundido con 30 g de ditia-1,2 ciclooctano.

La masa plástica sulfurada obtenida posee las características siguientes:

25.  $T_g = -50^{\circ}\text{C}$   
 $R_t = 19 \text{ kg/cm}^2$   
 $R_c = 874 \text{ g.cm/cm}^3$

- N O T A -

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica,

376012



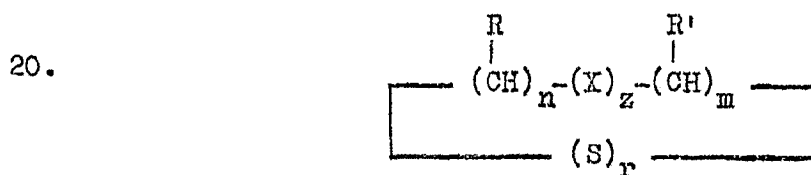
1970

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

- 5. una solicitud de patente presentada en Francia, con fecha 31 de enero de 1969, bajo el N<sup>o</sup> 69 02061, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España:
- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES PLASTICAS CON AZUFRE; caracterizándose por lo siguiente:

- 10. 1<sup>a</sup>.- Procedimiento para la preparación de composiciones plásticas con azufre, caracterizado porque se hace reaccionar, con azufre fundido, entre 120<sup>o</sup> y 250<sup>o</sup>C, y de preferencia entre 140<sup>o</sup> y 160<sup>o</sup>C, bajo fuerte agitación, uno o varios polisulfuros cíclicos, de fórmula general:



- 25. en la que: r puede tomar los valores de 2 o 3, n y m pueden variar de 1 a 8, R y R' idénticas o diferentes pueden ser hidrógeno, un radical hidrocarbonado monovalente que contenga de 1 a 12 átomos de carbono; estos radicales hidrocarbonados pueden ser alifáticos, saturados o insaturados, cicloalquilos saturados o insaturados, y aromáticos; X puede ser uno cualquiera de los agrupamientos siguientes: -NH-, -O-, -S-,  $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{R}'' \end{array}$

376012



R" puede ser H, CH<sub>3</sub> u -OH), -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-O-, -S-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-S)  
(el valor de p está comprendido entre 1 y 6), z puede ser 0 o 1.

5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el polisulfuro cíclico se elige de entre el hidroxí-4 ditiolano-1,2, el tritiolano-1,2,4, el oxa-1 ditia-4,5 cicloheptano, el tritia-1,5,6 ciclo-nonano, el dioxa-1,3 ditia-6,7 ciclomonano, el dioxa-1,3 ditia-7,8 cicloundecano, el dioxa-1,3 ditia-8-9 ciclotridecano, el ditia-1,2 ciclooctano, y una mezcla cualquiera de dos o varios polisulfuros.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el azufre está presente en un 0,5 a un 99,5% en peso.

15. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la reacción entre el azufre y el polisulfuro se favorece por la presencia de un catalizador básico, de preferencia una amina.

20. 5ª.- Procedimiento para la preparación de composiciones plásticas con azufre; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 29 ENE. 1970

SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE,

GOMEZ ACEBO Y MODEY

Firmado: F. Hernández Ruiz