

378918

P - 44.531

U.S. Serial

Nº 661.833

**Memoria descriptiva**



SECCION TECNICA 264  
CLASIFICACION C  
CLASE C.08 E.01  
SUBLASE H F

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de CATAPHOTE CORPORATION

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en Post Office Box 2369, Jackson, Mississippi,  
Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA COMPOSICION  
TERMOPLASTICA" (Clase Internacional C08h B44f)



La presente invención se refiere a mezclas de resina termoplástica que están especialmente adaptadas para aplicaciones de fusión en caliente como bandas para señalización de carreteras. En particular, las mezclas de resina termoplástica de esta invención son adecuadas para la producción de bandas gruesas que contienen perlas de vidrio para efecto de reflectancia luminosa. Hablando en términos generales, la invención está relacionada con resinas termoplásticas que son una combinación que no ha reaccionado de alcoholes de alto peso molecular con resina de trementina o derivados ácidos de resina de trementina.

En el campo de la seguridad en carretera, están adquiriendo una posición prominente las señales de masa fundida en caliente, y particularmente las señales de masa fundida en caliente que contienen perlas de vidrio. A fin de asegurar un grado de permanencia que pudiese justificar su uso en lugar de la pintura ordinaria, las señales de masa fundida en caliente tienen que poseer ciertas propiedades, incluyendo una rápida solidificación, reflectancia satisfactoria, fuerza de pegado satisfactoria, alta resistencia al impacto, resistencia a la degradación por la luz ultravioleta, y baja pegajosidad a la temperatura ambiente. Desde el punto de vista de la aplicación de las señales de masa fundida en caliente, éstas no podrán emitir humos nocivos del fundido mientras se hallen en estado de fusión, y habrán de ser estables a la temperatura de aplicación. Esto es, la viscosidad no deberá elevarse cuando las composiciones se mantienen a la temperatura de aplicación durante largos periodos de tiempo. Por lo

22-5-70



demás, tales composiciones han de ser estables en condiciones de recalentamiento, y han de mantener una capacidad de flujo satisfactoria.

5 Con anterioridad a la presente invención, se han fabricado señales de carreteras de fusión en caliente utilizando derivados de resina de trementina con inclusión de resina de trementina natural, goma-éster, derivados maleicos de resina de trementina, derivados fenólicos de resina de trementina modificados, etil celulosa, etc., plastificados con diversos aceites tales como aceite de ricino  
10 soplado o plastificantes permanentes. En algunos casos se ha utilizado un 100% de resinas alquídicas sólidas. Todos estos sistemas presentan muchas desventajas, tales como inestabilidad a la luz ultravioleta, inestabilidad al calor, y precio elevado. La inestabilidad a la luz ultravioleta se refleja en un cambio de color cuando se utilizan en exteriores. La inestabilidad al calor, por el contrario, se evidencia por un aumento sustancial y perjudicial  
15 de la viscosidad cuando la resina se mantiene a las temperaturas de aplicación durante los periodos prolongados de tiempo que se requieren para aplicar las señales a una carretera.

Las composiciones de esta invención superan los inconvenientes antes citados de la técnica anterior. Esta  
25 invención proporciona composiciones para señales de carreteras que se caracterizarán por una adhesión satisfactoria a las superficies de carreteras de hormigón o asfalto. Estas composiciones para señales poseen viscosidades extremadamente bajas a la temperatura de aplicación, con  
30 las consiguientes propiedades satisfactorias de flujo, y



son por tanto de aplicación fácil o cómoda a las carreteras. Una vez aplicadas, son también de larga duración, por el hecho de que proporcionan una adhesión satisfactoria al hormigón o al asfalto, son estables a la luz ultravioleta, al ozono, y a otras condiciones atmosféricas en que pueden encontrarse, poseen alta dureza y resistencia al impacto, y por consiguiente no son pegajosas en las condiciones de temperatura ambiente.

Más específicamente, las nuevas composiciones de la presente invención se caracterizan por una notable estabilidad de viscosidad a las temperaturas de fusión, incluso durante largos periodos de tiempo a temperaturas superiores a 218,3°C. Viscosidades del orden de 1000 a 10.000 cps medidas a 204,4°C pueden mantenerse durante 4 horas o más a temperaturas de 232,2°C, en el aire, incluso en presencia de cargas de relleno de 85 a 90 por ciento. Tales viscosidades bajas hacen posible que las composiciones de esta invención se apliquen a gran velocidad y proporcionan un excelente mojado del substrato, lo cual contribuye a conseguir una adhesión satisfactoria. La estabilidad a la temperatura asegura que el material retendrá todas sus propiedades deseables durante periodos de calentamiento repetidos y/o prolongados. Después de la aplicación, las composiciones para señalización de carreteras de esta invención poseen alta resistencia al impacto, una flexibilidad satisfactoria a temperatura baja, un escurrimiento controlado, alta estabilidad a la luz ultravioleta, y esencialmente carencia de pegajosidad a la temperatura ambiente.

El aglutinante resinoso de la presente invención

**378918**



comprende una mezcla esencialmente sin reaccionar de resina de trementina o derivados ácidos de resina de trementina, y un alcohol primario de alto peso molecular. Se reconoce generalmente que cuando se mezclan un ácido y un alcohol, y se calientan, usualmente se produce una reacción de esterificación o condensación que da lugar a un producto adicional que por lo general es totalmente diferente de los materiales originales. El uso de alcoholes de alto peso molecular con resina de trementina o sus derivados en sistemas de fusión en caliente se ha considerado generalmente impracticable, ya que la reacción de esterificación esperada conduciría a un material demasiado viscoso para ser útil en un recubrimiento de masa fundida caliente. Una tal reacción de condensación conduciría a un sistema de resina de trementina polimerizada de alta viscosidad, con propiedades de viscosidad totalmente diferentes de las propiedades de viscosidad de la mezcla simple.

Por ejemplo, el aducto de ácido maleico de la resina de trementina es el producto de adición de ácido abiético y ácido maleico, el cual teóricamente es un ácido tribásico, y que posee un alto índice de acidez. Si se calienta este aducto con un alcohol de alto peso molecular tal como alcohol hidroabietílico, especialmente en presencia de carbonato cálcico, podría esperarse que se produjese una reacción de esterificación que conduciría al menos a un aumento del peso molecular al triple, con el consiguiente aumento en la viscosidad del fundido, elevación del punto de fusión, aumento de la dureza, pérdida de flexibilidad, pérdida de adhesión, y mojado más defi-



ciente del pigmento. Podría predecirse que una tal mezcla se gelificaría sustancialmente cuando se calentase a temperaturas superiores a 204,4°C durante períodos de tiempo superiores a una hora.

5 Inesperadamente, se ha encontrado que mezclas de alcoholes de alto peso molecular tales como alcohol hidroabietílico y ácido abietico, derivado de la resina de trementina, o cualquiera de los derivados ácidos de la resina de trementina enumerados a continuación, son estables a temperaturas elevadas tales como 232, 2°C. Se ha encontrado que resulta únicamente una mezcla sencilla, como se evidencia por el hecho de que las propiedades físicas no se deterioran como podría predecirse. Esta mezcla simple exhibe una viscosidad inicial del fundido muy baja y no presenta señales de aumento apreciable en la viscosidad después de calentamiento durante 4 horas a 232,2°C. Cuando se combina en caliente una tal mezcla con pigmentos, cargas, perlas de vidrio, etc., continúa teniendo una baja viscosidad estable en las mismas condiciones. Además, este material posee propiedades de mojado satisfactorias, adhesión satisfactoria, alta resistencia al impacto y alta dureza.

Las composiciones de masa fundida en caliente de esta invención están basadas, en parte, en el uso de resina de trementina, un derivado ácido de resina de trementina, o combinaciones de los mismos. Para propósitos de esta invención, el término derivado ácido de la resina de trementina debe entenderse que significa cualquier producto de la modificación de la resina de trementina que da por resultado un producto que tiene un índice de acidez. Es-

**378918**



ta definición deberá excluir alcoholes y jabones de reacción alcalina, y similares. Como sucede con la mayoría de los productos naturales, la resina de trementina no es un compuesto puro, sino que es una mezcla de materiales mutuamente solubles. Aproximadamente el 90% de estos materiales son ácidos resínicos y el 10% son materiales neutros. Los ácidos son generalmente monobásicos y contienen una cierta insaturación. El ácido principal es el ácido abiético.

Debido a que la resina de trementina posee un punto de fusión relativamente bajo y una acidez elevada, las variedades de resina de trementina comercialmente asequibles se modifican usualmente por uno cualquiera de varios procedimientos químicos antes de utilizarlas en la industria de pinturas y barnices. Tales resinas de trementina modificadas, que incluyen resina de trementina hidrogenada y resina de trementina deshidrogenada, son adecuadas para uso en esta invención. La acidez de la resina de trementina puede reducirse por esterificación de la resina de trementina con un alcohol. Si el alcohol posee una funcionalidad mayor de 2, se elevará el punto de fusión del éster resina de trementina-alcohol. Goma-éster es el nombre comercial aplicado al éster de glicerina de la resina de trementina que posee un punto de fusión de 90-105°C, en comparación con 80°C aproximadamente para la resina de trementina. Esta invención considera el uso de diversas gomas-éster en lugar de o en combinación con la resina de trementina.

Esta invención considera también el uso del producto de reacción de diversos compuestos metálicos y ácido

**378918**



26

abiético, tal como el formado por la reacción entre el grupo carboxilo del ácido abiético y el óxido de zinc, para formar el resinato de zinc. Análogamente, pueden utilizarse los resinatos de plomo, cobalto, y manganeso. Esta invención considera también el uso de resinas maleicas modificadas. Químicamente, esto abarca la adición Diels-Alder del anhídrido maleico a la insaturación diénica de la resina de trementina. Además, pueden utilizarse para modificar las resinas de trementina productos de reacción de fenol y formaldehído, los cuales se conocen como condensados fenólicos. Una serie de tales resinas modificadas con resina de trementina puede producirse (1) variando la relación de condensado a resina de trementina; (2) variando el tipo de fenol, y la proporción de formaldehído en el condensado; (3) variando el grado de esterificación y el tipo de alcohol. Hablando en términos generales, se utiliza de 7 a 12% de tal condensado, aunque pueden utilizarse mayores porcentajes en algunas circunstancias. El aumento de los porcentajes de condensado hace que aumente usualmente la resistencia a los álcalis, lo cual puede ser deseable en relación con algunos tipos de pavimento.

Esta invención considera también el uso de fenólicos modificados con resina de trementina en los cuales la resina de trementina se ha esterificado con glicerina, pentaeritrita u otro alcohol polivalente antes del tratamiento con el condensado de fenol-formaldehído. Tales materiales se conocen a veces como ésteres de goma modificados con fenólicos.

Esta invención se basa también, en parte, en el uso

378918



de un alcohol monovalente de alto peso molecular, y alto punto de fusión. Aunque se ha encontrado que el alcohol hidroabietílico da resultados superiores, son adecuados alcoholes monovalentes que tienen pesos moleculares comprendidos entre aproximadamente 220 y 520. Son generalmente útiles alcoholes tales como el estearílico, cetil-estearílico, cetílico, n-hexacosílico, n-octacosílico, y n-triacontílico, todos los cuales son considerados por esta invención. En algunas circunstancias, pueden utilizarse colesterol, lanosterol y 4,4,14-a-trimetilesteroles similares o alcohol coccerílico, y similares. Esta invención considera el uso de alcoholes monovalentes puros de alto peso molecular, como se ha descrito arriba, así como el uso de mezclas de tales alcoholes y el uso de alcoholes impuros o no refinados, bien solos o mezclados con otros alcoholes.

En la producción de las composiciones de fusión en caliente de esta invención, es deseable utilizar cantidades aproximadamente iguales (en peso) de resina de trementina y alcohol de alto peso molecular. No obstante, puede utilizarse una proporción en peso que varía entre aproximadamente 2:1 y aproximadamente 1:2. Puesto que se considera que la combinación resina de trementina-alcohol de alto peso molecular comprenderá entre aproximadamente 10% y aproximadamente 25% en peso de las composiciones para señales de fusión en caliente, la resina de trementina (o su derivado) debería constituir generalmente entre aproximadamente 5% y 12% de la composición para señales, y el alcohol de alto peso molecular debería constituir una proporción semejante.

378918



No se requieren técnicas o equipo de mezclado especiales. Podría utilizarse cualquier mezclador capaz de ca lentar el material hasta el campo de los 148,9º a los 204,4ºC, al propio tiempo que proporcionase agitación.

5 Como los puntos de fusión para todas las combinaciones consideradas por esta invención son generalmente similares, se pueden utilizar para todas las composiciones temperaturas de mezclado comprendidas entre 148,9º y 204,4ºC.

10 Como se ilustra en los ejemplos que siguen, las mezclas de resinas termoplásticas pueden componerse, mientras se hallan calientes, con diversos modificadores, cargas y pigmentos. Por ejemplo, ha dado resultados mejorados el uso de aceite epoxidado, el cual se comporta como un plastificante de temperatura baja, en cantidades de hasta 2%.

15 Tales plastificantes de temperatura baja son esenciales para composiciones de señalización de carreteras que hayan de estar sometidas a temperaturas muy bajas después de su aplicación, pero pueden omitirse de las composiciones que hayan de utilizarse en climas templados.

20 Diversas cargas inertes, tales como perlas de vidrio que varían de tamaño desde 0,037 mm a 1,2 mm, pueden utilizarse en cantidades de hasta 80% en peso. Pueden utilizarse cargas de arena, sílice de diatomeas, mármol molido, bien solas o en combinación con perlas de vidrio, en cantidades que se aproximan al 90% en peso.

25 Del mismo modo, pueden utilizarse pigmentos de diversos tipos, así como estabilizadores tales como antioxidantes y agentes de protección contra la luz ultravioleta.

30 Los ejemplos que siguen servirán para ilustrar la

378918



preparación de varias mezclas de resinas plásticas que son adecuadas para uso en bandas de señalización de carreteras de aplicación por masa fundida en caliente, debiendo entenderse que estos ejemplos se dan únicamente a fines ilustrativos y que muchas otras mezclas de resina termoplástica están dentro del objeto de la presente invención.

#### EJEMPLO I

Se preparó una mezcla de 9,65 partes en peso de alcohol hidroabietílico, 1,0 partes en peso de aceite epoxidado, y 10,85 partes en peso de resina maleinizada, y se calentó a 176,7°C. Una vez que se hubo homogeneizado perfectamente esta mezcla, se añadieron lo más rápidamente posible 22,0 partes en peso de perlas de vidrio, 15,9 partes en peso de arena de tamaño de grano comprendido entre 0,210 y 0,297 mm, 12,5 partes en peso de dióxido de titanio, 20,0 partes de mármol molido de Georgia que pasaba a través de un tamiz con aberturas de 0,044 mm, 6,0 partes de sílice de diatomeas, 0,1 partes de fibras de vidrio (de 0,40 mm de longitud), 0,05 partes de 2,6-dioctadecil-p-cresol, y 0,05 partes en peso de una combinación absorbedor ultravioleta-antioxidante, mientras que se mantuvo una temperatura de 176,7°C. Se continuó el mezclado hasta que se completó la dispersión. Se vertió entonces la mezcla y se dejó enfriar en bloques de tamaño conveniente. Cuando se ensayó esta composición, arrojó los resultados siguientes:

26

TABLA I

<u>Ensayo</u>	<u>Resultado</u>
Congelación a $-9,4^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas	No se produjeron grietas
Reflectancia relativa a $\text{MgCO}_3$	82%
Indice de Amarilleamiento (cambio de color después de 100 horas de exposición a la luz ultravioleta)	0,09
Residuo después de calentamiento durante 4 horas a $204,4^{\circ}\text{C}$	13,5%
Residuo después de calentamiento durante 4 horas a $232,2^{\circ}\text{C}$	10,5%
Resistencia a la Indentación a $46,1^{\circ}\text{C}$ (Durómetro Shore $A_2$ )	58
Fuerza de Pegado al hormigón	14,1 kg/cm <sup>2</sup>
Resistencia al Impacto de Izod	15,9 kg.-cm
Densidad Relativa	2,1 gramos por cm <sup>3</sup>

EJEMPLO II

Utilizando el procedimiento de mezclado indicado en el Ejemplo I, se convirtieron los siguientes materiales en una composición termoplástica para señalización de carreteras, de color amarillo:

alcohol hidroabietílico	9,65
resina de trementina maleinizada	10,85
aceite epoxidado	1,00
perlas de vidrio (0,21-0,297 mm)	22,00
mármol de Georgia (menor de 0,044 mm)	20,00
sílice de diatomeas	6,50

378910



arena de grano grueso (0,21-0,297 mm)	25,92
dióxido de titanio	2,50
anaranjado de bencidina	0,08
amarillo de bencidina	1,50

La composición amarilla resultante tenía las mismas cualidades satisfactorias de permanencia y aplicación que la composición del Ejemplo I. Cuando se sometió a los mismos ensayos que se describen en el Ejemplo I, este material dió los siguientes resultados:

<u>Ensayo</u>	<u>Resultado</u>
Congelación a -9,4°C durante 24 horas	No se produjeron grietas
Residuo después de calentamiento durante 4 horas a 204,4°C	15%
Resistencia a la Indentación a 46,1°C	46
Fuerza de Pegado al hormigón	14,1 kg/cm <sup>2</sup>
Resistencia al Impacto de Izod	15,9 kg.-cm
Densidad Relativa	2,1

### EJEMPLO III

Utilizando el procedimiento indicado en el Ejemplo I, se preparó la composición siguiente:

alcohol hidroabietílico	9,0
resina de trementina maleinizada	9,0
aceite epoxidado	0,5
perlas de vidrio (0,177-0,42 mm)	25,0
dióxido de titanio	13,0
sílice de diatomeas	2,0



mármol de Georgia (menor de 0,044 mm)	20,0
arena de grano grueso (0,21 -0,297 mm)	20,5

5 Los ensayos indicaron que el residuo después de ca-  
lentar durante 4 horas a 204,4°C era del 14% y que la re-  
sistencia a la indentación a 46,1°C era 60. Así, puede ver-  
se que esta composición proporciona un material con una  
viscosidad extremadamente baja, alta dureza y alta esta-  
bilidad al calor, conservando al mismo tiempo una alta re-  
sistencia al impacto.

10

EJEMPLO IV

Utilizando el procedimiento indicado en el Ejemplo  
I, se preparó la siguiente composición para señalización:

	alcohol cetil-estearílico	6,0
	aceite epoxidado	1,0
15	resina de trementina	13,0
	perlas de vidrio	22,0
	dióxido de titanio	10,0
	arena	24,3
	mármol de Georgia	20,0
20	sílice de diatomeas	3,2

Esta composición para señalización exhibió una re-  
sistencia a la indentación extremadamente alta cuando se  
midió con un Durómetro Shore A<sub>2</sub> a 46,1°C, encontrándose  
un valor de 89, y una deformación plástica permanente del  
25 12% a 204,4°C.

Las composiciones de fusión en caliente de esta in-  
vención pueden aplicarse a carreteras o autopistas por

26



5 cualquier método conveniente. Adecuadamente, puede producirse una banda para carreteras extruyendo por gravedad el material fundido desde una matriz directamente sobre el pavimento. Otros métodos serán evidentes para los expertos en la técnica.

Todas las partes y porcentajes indicados en esta memoria se dan en términos de peso, a no ser que se indique expresamente otra cosa. Todas las temperaturas se dan en grados centígrados.

10

### REIVINDICACIONES

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:

15

1.- Un procedimiento de preparación de una composición termoplástica adecuada para uso como composición de señalización de carreteras de masa fundida en caliente que comprende intermezclar físicamente un alcohol primario de alto peso molecular fundido con una resina de trementina fundida o un derivado ácido de resina de trementina cuyos compuestos funden entre aproximadamente 149° y 204°C y enfriar el líquido de fusión para obtener una masa sólida.

20

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en la que el derivado de resina de trementina se selecciona del grupo constituido por ácido abiético, el aducto del ácido abiético con ácido maleico, resina de trementina

25

*[Handwritten signature]*  
22-5-70

**378918**



5 hidrogenada, resina de trementina deshidrogenada, gomas-  
 éster de resina de trementina, modificaciones de gomas-  
 éster de resina de trementina con anhídrido maleico, mo-  
 dificaciones de gomas-éster con condensados fenol-formal-  
 dehidó y resinatos metálicos.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en  
 la que el alcohol tiene un peso molecular comprendido en-  
 tre aproximadamente 220 y aproximadamente 520.

10 4.- Un procedimiento según la reivindicación 3, en  
 la que el alcohol se selecciona del grupo constituido por  
 alcohol hidro-abietílico, alcohol estearílico, alcohol  
 cetil-estearílico, alcohol cetílico, alcohol n-hexacosí-  
 lico, alcohol n-octacosílico, y alcohol n-triacontílico.

15 5.- Un procedimiento según la reivindicación 4, en  
 la que el derivado de resina de trementina se selecciona  
 del grupo constituido por ácido abiético, el aducto del  
 ácido abiético con ácido maleico, resina de trementina  
 hidrogenada, resina de trementina deshidrogenada, gomas-  
 éster de resina de trementina, modificaciones de gomas-  
 20 éster de resina de trementina con anhídrido maleico, mo-  
 dificaciones de gomas-éster con condensados fenol-formal-  
 dehidó y resinatos metálicos.

25 6.- Un procedimiento según la reivindicación 5, en  
 la que la proporción en peso del alcohol de alto peso mo-  
 lecular al derivado de resina de trementina es de 2:1 a  
 1:2.

30  
 22-5-70

7.- Un procedimiento de preparación de una composi-  
 ción termoplástica adecuada para uso como composición de  
 señalización de carreteras de masa fundida en caliente  
 que comprende intermezclar físicamente un alcohol prima-

378918



rio de alto peso molecular, un derivado ácido de resina de trementina, y un material seleccionado del grupo constituido por perlas de vidrio, pigmentos, cargas, y mezclas de los mismos, en la que el alcohol de alto peso molecular se selecciona del grupo constituido por alcohol hidroabietílico, alcohol estearílico, alcohol cetil-estearílico, alcohol cetílico, alcohol n-hexacosílico, alcohol n-octacosílico, y alcohol triacontílico, y en la que el derivado de resina de trementina se selecciona del grupo constituido por ácido abiético, el aducto del ácido abiético con ácido maleico, resina de trementina hidrogenada, resina de trementina deshidrogenada, gomas-éster de resina de trementina, modificaciones de gomas-éster de resina de trementina con anhídrido maleico, modificaciones de gomas-éster con condensados fenol-formaldehído, y resinas metálicas.

8.- Un procedimiento según la reivindicación 7, en la que la composición incluye desde aproximadamente 6 a aproximadamente 12% en peso de alcohol de alto peso molecular, desde aproximadamente 5 a aproximadamente 12% de derivado de resina de trementina, hasta aproximadamente 2% de un aceite epoxidado, y hasta 85% de un material seleccionado del grupo constituido por perlas de vidrio, pigmentos, y cargas, y mezclas de los mismos.

9.- Un procedimiento de preparación de una composición termoplástica.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines especificados.

*[Handwritten signature]*  
22-5-70

378918

26



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

Madrid, 26 MAY. 1970

P. A.

Alberio de Elizaburu  
Por Poder,

22-5-70

378918