



COBj

1000000

27

MEMORIA DESCRIPTIVA
 de una Patente de Invención a nombre de:
 SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT, de naciona-
 lidad alemana, domiciliada en 1 BERLIN
 65, Müllerstrasse 170-172 y en 4619
 BERGKAMEN, Waldstrasse 14 (ALEMANIA); por:
 "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MA-
 SAS DE RESINA SINTETICA".

-----ooo000ooo-----

Objeto del invento es un procedimiento para la pre-
 paración de masas de resina sintética a base de
 3 - 9 % en peso (referido a la mezcla total) de una resina
 sintética endurecible y un agente endurecedor;
 5 80-95% en peso (referido a la mezcla total) de un material
 de carga;
 0,5-20% en peso (referido a la mezcla total) de un microma-
 terial de carga, que tiene por lo menos parcialmen-
 te una forma de esferoides y cuyo tamaño de granos
 10 es de unas pocas μ ,
 las cuales están caracterizadas porque el micromaterial de
 carga tiene un tamaño medio de grano de $< 5 \mu$ y posee una du



reza menor en relación con la de los materiales de carga.

Una forma de realización del procedimiento de acuerdo con el invento está caracterizada porque el micromaterial de carga

- 5 1. antes de la preparación de la mezcla total, es dispersado en la resina sintética endurecible, o
 2. antes de la preparación de la mezcla total, es dispersado en el agente endurecedor, o
 3. es dispersado en la mezcla de la resina sintética endurecible y el agente endurecedor, o
 - 10 4. es mezclado con la mezcla de resina endurecible, agente endurecedor y materiales de carga, o
 5. es mezclado con el material de carga;
- y porque las mezclas mencionadas en 1 a 5 son mezcladas con
- 15 los otros componentes que eventualmente faltan todavía.

Otra forma de realización adicional del procedimiento está caracterizada porque se utilizan materiales de carga previamente calentados.

Las masas de resina sintética obtenidas por el procedimiento de acuerdo con el invento se utilizan para la preparación de masas de recubrimiento o piezas moldeadas, y para rellenar espacios huecos.

Constituye estado conocido de la técnica añadir materiales de carga a resinas sintéticas endurecibles. Esto se efectúa con el fin de mejorar la transformación y mejorar las propiedades de las resinas endurecidas, y además para abaratar a dichos productos. Por ejemplo, una adición de fibras de



amianto en el caso de aplicación a superficies verticales impide el derrame o escurrido de las masas todavía no endurecidas, mientras que adiciones de arena o corindón aumentan esencialmente la dureza y la resistencia a la abrasión.

5

El contenido de materiales de carga en resinas sintéticas endurecibles es limitado, ya que o bien se dificulta o se hace imposible la transformación, o bien los productos endurecidos experimentan esenciales mermas de calidad.

10

En la DOS 1.925.358 se describen masas de resina sintética endurecibles, que además del material de carga contienen un micromaterial de carga que tiene una dureza igual o mayor, en comparación con la del material de carga. De esta manera se obtienen masas de resina sintética que poseen altas resistencias mecánicas y al mismo tiempo son muy económicas.

15

La necesidad de utilizar micromateriales de carga con dureza igual o mayor limita considerablemente la selección de micromateriales de carga económicos y rentables. Se ha encontrado ahora que esta limitación carece de fundamento y que se pueden utilizar de manera especialmente ventajosa micromateriales de carga que son más blandos que los materiales de carga.

20

25

Como micromateriales de carga se utilizan de acuerdo con el invento los materiales de carga cuyos tamaños medios de granos son iguales o menores que 5μ y cuya forma es predominantemente esférica. Ejemplos de ellos son espato pe-



sado (dureza de Mohs 3 - 3,5), óxido de zinc (dureza de Mohs 5,5), calcita (dureza de Mohs 3), además sulfuros de zinc (dureza de Mohs 4), óxidos de hierro (dureza de Mohs 6,5).

5 Resinas sintéticas endurecibles en el sentido del invento son resinas epoxídicas y resinas de poliuretano endurecibles en frío o en caliente.

10 Las resinas epoxídicas a utilizar de acuerdo con el invento contienen en promedio más de un grupo epóxido en la molécula y pueden ser glicidiléteres de alcoholes polivalentes tales como por ejemplo glicerina, difenilolpropano hidrogenado o de fenoles polivalentes tales como, por ejemplo, resorcina, difenilolpropano o condensados de fenol-aldehído. Pueden utilizarse también los ésteres glicidílicos de ácidos carboxílicos polivalentes, tales como ácido hexahidroftálico o ácidos grasos dimerizados.

15 Se prefiere especialmente el empleo de resinas epoxídicas líquidas a base de epiclorhidrina y difenilolpropano con un peso molecular de 340 a 450.

20 Eventualmente se puede disminuir la viscosidad de la mezcla con compuestos epoxídicos monofuncionales y de este modo se puede mejorar la aptitud para la transformación. Ejemplos de éstos son glicidiléteres alifáticos y aromáticos, tales como butilglicidiléter, fenilglicidiléter, o ésteres glicidílicos tales como acrilato de glicidilo o epóxidos, tales como óxido de estireno.

25 Ejemplos de agentes endurecedores amínicos usuales son: aminas alifáticas, por ejemplo polietilenpoliaminas y



5 polipropileno poliaminas, por ejemplo dietilentriamina y di-
propilenti-triamina; diaminas cicloalifáticas, tales como iso-
forondiamina, 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexil-metano;
aminas heterocíclicas, tales como piperazina; polieteraminas
de cadena larga, tales como 1,12-diamino-4,8-dioxadodecano;
aminas aromáticas, tales como fenilendiamina, diamino-dife-
nil-metano; poliamidoaminas obtenidas a partir de ácidos gra-
sosos naturales o sintéticos y de poliaminas; aductos amini-
cos; condensados de fenol aldehído y amina.

10 Los agentes endurecedores amínicos pueden ser for-
mulados con agentes reguladores de la viscosidad, agentes
aceleradores - tales como aminas terciarias, fosfito de trife-
nilo, alcoholfenoles - o con agentes endurecedores rápidos
tales como bases de Mannich.

15 Como otros aglutinantes a utilizar de acuerdo con
el invento, pueden utilizarse también resinas de poliuretano,
que se forman a temperatura normal o a temperatura elevada a
partir de polialcoholes por reacción con poliisocianatos.

20 Los polialcoholes pueden ser polioles alifáticos
tales como etilenglicol, glicerina, o polímeros o copolíme-
ros de alcoholenglicoles tales como propilenglicol o alcoholi-
lenglicoles. Estos polímeros y copolímeros pueden ser prepa-
rados según procedimientos habituales también a partir de los
correspondientes compuestos de oxirano, tales como óxido de
25 propileno, epíclorhidrina, óxido de estireno. En este caso
resultan poliéteres con grupos hidroxilo situados en posición
terminal, cuya cadena fundamental puede ser lineal o ramifi-
cada. Polialcoholes ramificados pueden ser preparados por etc



rificación de la cadena polímera con polioles de bajo peso molecular tales como glicerina. Son apropiados especialmente polipropilenglicoles lineales o ramificados a base de glicerina, con pesos moleculares medios de 300 a 6.000, preferiblemente 1000-4000.

El polirol de bajo peso molecular puede ser reemplazado también por ácidos carboxílicos polivalentes de bajo peso molecular tales como ácido adípico, ácido succínico, ácido ftálico, de manera que las cadenas de polialcoholenglicol están unidas a través de grupos éster y resulta por ejemplo dipolipropilenglicol-adipato.

El componente de poliisocianato puede ser alifático, tal como hexametilendiisocianato, 2,2,4-trimetilhexametilendiisocianato, o cicloalifático, tal como isofofondiisocianato, o aromático tal como toluilendiisocianato, bis-(4-isocianato-fenil)-metano o aralifático tal como xililendiisocianato.

Para acelerar la reacción del polirol, con el poliisocianato puede ser conveniente añadir al aglutinante un catalizador, por ejemplo compuestos orgánicos, de estaño divalente tales como dilaurato de dibutilestaño.

Es útil recoger el contenido de agua del componente de polialcohol en un agente de absorción de agua, con el fin de evitar la reacción del isocianato con agua. Para este fin se encuentran en el comercio determinadas zeolitas.

La preparación de las masas de resina sintética en



5 durecibles, que contienen materiales de carga y micromateria-
les de carga, se efectúa preferiblemente añadiendo primero el
micromaterial de carga a la resina sintética endurecible o al
agente endurecedor. De modo conveniente se añade el microma-
5 terial de carga a la resina sintética o al agente endurece-
dor que constituya la mayor proporción en cuanto al volumen,
lo cual ocurre la mayor parte de las veces con la resina sin-
tética. La incorporación en la resina sintética se efectúa
con un agitador, siendo con frecuencia más favorable, con el
10 fin de obtener una mejor distribución del micromaterial de
carga, homogeneizar la mezcla por medio de una amasadora de
rodillos.

15 Antes de la transformación se mezclan las resinas
sintéticas a los agentes endurecedores que contienen el micro
material de carga, y a continuación se añade el material de
carga, eventualmente calentado de modo previo. Se puede pro-
ceder también a la inversa, añadiendo la mezcla de resina-
agente endurecedor y micromaterial de carga al material de
carga eventualmente calentado de modo previo.

20 Como materiales de carga se pueden utilizar todos
los materiales inorgánicos con tamaños de granos apropiados.
Se emplea preferiblemente arena de cuarzo, pero también son
ventajosos basalto, bauxita, arena metalúrgica, greda, etc.

25 Dentro del marco del presente invento se pueden
utilizar agentes aditivos tales como agentes humectantes, pig-
mentos, agentes lubricantes, estabilizadores, reguladores de
la viscosidad y similares sin perjudicar al efecto obtenido



de acuerdo con el invento.

Las masas de resina sintética descritas son apropiadas especialmente para la transformación mecánica de piezas moldeadas y masas de recubrimiento y son apropiadas para rellenar espacios huecos incluso de volúmenes grandes.

EJEMPLOS:

Para los ejemplos se utilizó la siguiente formulación:

	<u>Tamaño de granos(mm)</u>	<u>Cantidad (g)</u>	
10	Grava de cuarzo	0,7 - 1,2	3500
	Arena de cuarzo	0,1 - 0,3	1500
	Polvo fino de cuarzo	< 0,1	555
	Micromaterial de carga	< 0,005	145
	Resina + agente endurecedor		300

15 Se empleó una resina epoxídica a base de bisfenol A y epiclorhidrina (viscosidad 100 poises a 25°C, peso equivalente de epóxido 0,53) y como agente endurecedor una poliaminoimidazolina a base de ácidos grasos de aceite de tall y trietilentetramina (viscosidad 5 poises a 25°C, índice de amina 400) en la proporción de resina a agente endurecedor = 20 100:50. Como micromateriales de carga sirvieron calcita, (dureza de Mohs aproximadamente 3) y espato pesado (dureza de Mohs aproximadamente 3,5).

EJEMPLO 1:

25 De acuerdo con la formulación antedicha se mezcló



5 calcita con la resina epoxídica y se homogeneizó en una amasadora de rodillos. Después de esto se añadió el agente endurecedor y la mezcla fue agregada al material de carga previamente calentado a 70°C. La masa fue colada en moldes y después de consolidación mediante un vibrador fue endurecida durante 90 minutos a 120°C.

EJEMPLO 2:

La forma de realización corresponde al Ejemplo 1, pero en lugar de calcita se utilizó espato pesado.

10 Como criterio de calidad sirvieron la resistencia a la tracción por flexión RTF y la resistencia a la compresión RC; junto a las resistencias se indica la desviación típica D. Los valores medios de la resistencia a la tracción por flexión fueron formados en cada caso a partir de 5 probetas, y los de las resistencias a la compresión fueron formados a partir de 10 probetas.

Tabla 1

Resistencia Kp/cm²

Ejemplo	Resistencia a la tracción por flexión	D*	Resistencia a la compresión	D*
20 1 Calcita	362	6	1326	44
2 Espato pesado	352	11	1282	53

D* = desviación típica.

En los siguientes Ejemplos pasó a emplearse un po-



liisocianato aromático con un contenido de NCO de aproximadamente 30% con una viscosidad a 25°C de aproximadamente 110 poises y una densidad a 20°C de aproximadamente 1,22g/cm³.

5 Se hizo reaccionar con un polialcohol ramificado con grupos éster y éter cuyo contenido de hidróxido es de aproximadamente 5%, índice de acidez < 2 viscosidad a 25°C aproximadamente 55 poises, densidad a 20°C aproximadamente 1,03g/cm³, contenido de agua < 0,2%. La proporción de mezcla fue de 40 partes en peso de isocianato por 100 partes en peso de polioliol.

10

EJEMPLO 3:

Se mezcló calcita con el polialcohol de acuerdo con la formulación antedicha, adicionalmente se agregaron 30 g de pasta de tamiz molecular de zeolita (al 50%) y la mezcla fue dispersada en el aparato disolvedor.

15

La pasta de base de micromaterial de carga y polialcohol fue mezclada con el poliisocianato, y luego se añadió en el mezclador forzado al material de carga previamente calentado a 70°C. La masa fue colada en moldes y después de densificar mediante un vibrador fue endurecida a 120°C durante 90 minutos.

20

EJEMPLO 4:

La forma de realización corresponde al Ejemplo 3, pero en lugar de calcita se utilizó a espato pasado.

25 La Tabla 2 muestra los datos de resistencia mecánica-



nica de modo correspondiente a los Ejemplos 1 y 2.

Tabla 2

		Resistencia Kp/cm ²			
5	Ejemplo	Resistencia a la tracción por flexión	D*	Resistencia a la compresión	D*
	3 calcita	306	10	632	10
10	4 espato pesado	284	6	577	34

D* = desviación típica.

NOTA

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

15 1.- Procedimiento para la preparación de masas de resina sintética, caracterizado porque se mezclan

3 - 9 % en peso (referido a la mezcla total) de una resina sintética endurecible y un agente endurecedor

20 80 - 95% en peso (referido a la mezcla total) de un material de carga

25 0,5 - 20% en peso (referido a la mezcla total) de un micromaterial de carga que por lo menos en parte tiene una forma de esferoides y cuyo tamaño de granos es de - varios μ , teniendo el micromaterial de carga un tamaño medio de granos de $\leq 5 \mu$ y una dureza menor en comparación con los materiales de carga,



dispersándose el micromaterial de carga

1º antes de la preparación de la mezcla total en la resina -
sintética endurecible, o

5

2º antes de la preparación de la mezcla total en el agente -
endurecedor, o

3º en la mezcla de la resina sintética endurecible y el agen
te endurecedor, o

4º siendo mezclado en la mezcla de resina endurecible, agen
te endurecedor y materiales de carga, o

10

5º siendo mezclado con el material de carga,

y mezclándose las mezclas mencionadas bajo 1 a 5 con los otros
componentes que tal vez falten.

2.- Procedimiento, según la reivindicación anterior, ca-
racterizado porque se utilizan materiales de carga previamente
calentados.

15

3.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MASAS DE RESINA
SINTETICA.

Tal como se describe y reivindica en la presente Me-
moria Descriptiva, que consta de doce hojas escritas a máquina
por una sola cara.

20

Madrid, 6 de septiembre de 1.974