

9 JUL 1955

P.- 13.429.-

A. 11.921.
Case 1947

222888



222888

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N
e n
E S P A Ñ A
por DIEZ años

a nombre de AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 30 Rockefeller Plaza, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE MEZCLAS RESINOSAS POLIMERIZABLES".

Este invento se refiere a mezclas resinosas polimerizables y a la producción de composiciones resinosas de ellas.

Es sabido que las composiciones moldeables particularmente adecuadas para el moldeado por inyección se pueden producir a partir de poliésteres de alcoholes polivalentes de un ácido alfa-beta-dicarboxílico olefínico y un cuerpo miscible con ellos, que es un compuesto etilénico



222888

Polimerizable substituído en alfa que tenga la fórmula
CH = HCR₁R₂, en la que R₁ es un grupo acilo, arilo, carboxi-
lo, halógeno, aciloxi, carbalcoxi, alcoxi, aldehído o nitrilo
y R₂ es hidrógeno o un grupo alquílico. Por ejemplo, com-
5 puestos etilénicos substituídos en alfa, tales como ésteres
de alcohol vinílico, ésteres acrílicos o metacrílicos o es-
tireno, se pueden mezclar con poliésteres de alcoholes di-
valentes, especialmente los de glicoles de dietileno, tri-
tileno y similares, de ácido maléico, fumárico, citracónico
10 o itacónico. La mezcla así obtenida se puede moldear en
presencia de un catalizador de polimerización, especialmen-
te un peróxido, tal como peróxido de benzoilo. En tales com-
posiciones conocidas, la polimerización prematura de las com-
posiciones se dice que es evitada durante el almacenamiento
15 mediante inclusión de un material de carga, particularmente
celulosa, aunque también se puede usar amianto y otras car-
gas inorgánicas tal como vidrio molido y baritas. Los pro-
ductos son infusibles e insolubles, y según la pureza de los
materiales empleados pueden ser opacos o transparentes.

20 En las reacciones de este tipo, la producción
de piezas coladas claras y sin defecto es difícil y las com-
posiciones modelables anteriormente descritas no son suscep-
tibles de almacenamiento en la forma mezclada a causa de que
la polimerización tendrá lugar aún a la temperatura ambiente
25 dentro de un tiempo relativamente corto. Además, cuando se
desea curar las posiciones muy rápidamente bajo calor y pre-
sión la reacción se hace a veces tan vigorosa que no se pue-



222888

de controlar. Para superar esto, se ha encontrado aconseja-
ble incorporar una pequeña proporción de un inhibidor de po-
limerización que después definiremos aquí a la mezcla del
poliéster de alcohol polivalente y el compuesto etilénico
5 polimerizable sustituido en alfa. Cuando se desea usar
esta mezcla se añade un pequeña porcentaje de un cataliza-
dor de polimerización, suficiente para vencer el efecto del
inhibidor, así como para activar la polimerización. Median-
te el uso de una pequeña cantidad de inhibidor y catalizador,
10 se puede obtener un producto uniforme con velocidad de reac-
ción controlable. Sometiendo esta mezcla a polimerización
por la acción del calor, la luz, o una combinación de am-
bos, con o sin presión, se produce una resina infusible e
insoluble que tiene muchas más características deseables
15 que las resinas producidas por la polimerización de mezclas
que no contienen el inhibidor de polimerización, tal como,
por ejemplo, la falta de fractura.

Por el presente invento se proporciona una mez-
cla resinosa polimerizable compuesta de un poliéster de un
20 alcohol polivalente de un ácido alfa-beta-dicarboxílico ole-
fínico, y un compuesto etilénico sustituido en alfa polime-
rizable y miscible que contiene el grupo $\text{CH}_2 = \text{C}$ y un inhi-
bidor de polimerización seleccionado del grupo compuesto por
fenoles, particularmente di- o poli-hidroxi-fenoles; aminas
25 aromáticas, particularmente alfa-beta-naftil-para-fenilen-
diamina simétrica; tanino; ácido levo-ascórbico; benzalde-
hido y alfa-naftol.



222888

También se proporciona por el presente invento un procedimiento para producir composiciones resinosas mediante polimerización de un poliéster de un alcohol polivalente de un ácido alfa-beta-dicarboxílico olefínico y compuesto etilénico sustituido en alfa polimerizable y miscible, que contiene el grupo $\text{CH}_2=\text{C}=\text{}$, en el que se evita la polimerización prematura de la composición por la incorporación de un compuesto seleccionado del grupo integrado por fenoles, particularmente di- y poli-hidroxi-fenoles, aminas aromáticas, particularmente alfa-beta-naftil-para-fenilendiamina simétrica, tanino, ácido levo-ascórbico, benzaldehído y alfa-naftol.

La concentración de inhibidor empleada es baja, siendo generalmente suficiente menos del 1% y con el empleo de los inhibidores preferibles basta usar solamente un 0,01% a 0,1%. Los inhibidores pueden ser incorporados a la mezcla en cualquier tiempo conveniente.

Cuando estas mezclas se calientan a temperaturas demasiado bajas el período de polimerización es largo, mientras que cuando son demasiado altas las temperaturas empleadas se produce a menudo una reacción violenta, especialmente cuando se tratan así grandes cantidades. Mediante este invento se vence esta dificultad por calentamiento de la mezcla a una temperatura de 70 a 110°C. preferiblemente a 90°C. de modo que cuando se llega al punto culminante de la gelificación se añade entonces el catalizador y se cura la mezcla de la manera usual.



222888

Au aumentar la viscosidad de las mezclas de disolvente reactivo y resina que contenga más de un 30% aproximadamente de disolvente, el aumento de viscosidad es tan rápido que puede ser algo difícil de controlar. En consecuencia, si se desea una mezcla de disolvente y resinas que contenga más de un 30% de disolvente, se usa otro procedimiento. Mediante este método se prepara en primer lugar por calentamiento de la manera descrita una mezcla que contenga solamente un 30% de disolvente. Luego se añade una pequeña porción del disolvente adicional, suficiente por ejemplo para hacer la concentración del disolvente del 40% y se repite el proceso de calentamiento. Si se desea aún más disolvente, se añade otra pequeña porción del disolvente y se repite el procedimiento. Este proceso se repite hasta que se obtenga la concentración deseada.

En los siguientes ejemplos las partes son en peso.

Ejemplo 1.

Se preparó una mezcla de 70% de resina de maleato de dietilen-glicol y 30% de acetato de vinilo por calentamiento en un baño a reflujo a 90° hasta que la solución tuvo una viscosidad de 1,25 poises y 0,2% de varios inhibidores añadidos a varias muestras. Los inhibidores usados fueron resorcínor, hidroquinona y alfa-beta-naftil-para-fenilen-diamina simétrica. La muestra de control sin ningún inhibidor añadido se hizo gel a los nueve días a la luz.



222888

Las muestras que contenían el inhibidor estaban aún líquidas y se conservaron líquidas durante varios meses.

Otra dificultad que se puede encontrar cuando no se usa ningún inhibidor es que la reacción de polimerización se verifique tan rápidamente que en muchos casos sea algo difícil obtener un producto libre de fracturas y evitar de hecho que la polimerización proceda tan rápidamente como para hacer que la masa se vesicule. Para vencer esta dificultad se ha encontrado que la adición de un pequeño porcentaje de un inhibidor de polimerización como se ha descrito anteriormente, seguida de la adición de una pequeña proporción de un catalizador de polimerización, permitirá llevar a cabo la reacción a una velocidad que de un producto uniforme en un periodo de tiempo relativamente corto.

La concentración de inhibidor es baja y generalmente es suficiente menos de un 1%. Sin embargo, con los inhibidores preferidos es preferible usar solo aproximadamente un 0,01% a aproximadamente un 0,1%.

El inhibidor se puede incorporar en la mezcla de resina reactiva y disolvente reactivo, antes o después del tratamiento, para aumentar la viscosidad, o inclusive se puede añadir a la resina reactiva original antes o durante el proceso de esterificación de dicha resina reactiva. Por adición del inhibidor antes de la esterificación es posible a veces usar un inhibidor que de otro modo sería substancialmente insoluble en la composición disolvente reac-



222888

tivo y resina reactiva. Mediante adición del inhibidor a la mezcla no esterificada el inhibidor se puede unir a la resina por esterificación subsiguiente.

5 En algunos casos es posible evitar fractura añadiendo un inhibidor donde, en las mismas condiciones, se produce fractura sin el inhibidor. El siguiente ejemplo es ilustrativo.

Ejemplo 2.

10 Una mezcla de 70 partes de resina de maleato de etilenglicol, 30 partes de acetato de vinilo y 0,2 partes de peróxido de benzoilo fué dividida en dos mitades. A la primera mitad se le añadió 0,01 de parte de ácido tánico. La muestra que no contenía ácido tánico se encontró que poseía una grieta mientras que la que contenía el ácido

15 tánico no tenía ninguna fractura.

Por cuidadoso ajuste de la relación entre la cantidad del inhibidor de polimerización y del catalizador de polimerización, se puede obtener la velocidad de reacción más deseable para cualquier tipo de producto. Las con-

20 centraciones adecuadas se pueden determinar fácilmente por experimentos de prueba para cualquier combinación de inhibidores, catalizadores y sistemas disolvente-resina, como podrá comprender cualquier técnico de la especialidad. Los siguientes Ejemplos explican los efectos obtenidos por el

25 uso de varias proporciones de inhibidores:

Ejemplo 3.

A cantidades iguales de mezclas que contenían

222888



70% de resina de maleato de propilen-glicol, 30% de acetato de vinilo y 0,2% de peróxido de benzoilo, se añadieron varias proporciones de ácido levo-ascórbico, con los resultados mostrados en la tabla de más abajo. Estas mezclas fueron sumergidas en un baño de aceite mantenido a 95°C. T es la temperatura máxima alcanzada durante la reacción; (T - 95°), la diferencia entre la temperatura máxima y la temperatura del baño, es un índice aproximado de la velocidad de reacción.

	<u>Concentración de % de ácido leuco-ascórbico.</u>	<u>T en C°</u>	<u>(T-95) en C°</u>
	0	135	40
	0,02	117	22
	0,04	103	8
15	0,08	100	5

Ejemplo 4

El ejemplo 3 fué repetido usando benzaldehido con los siguientes resultados:

	<u>Concentración de % benzaldehido</u>	<u>T en C°</u>	<u>(T-95) en C°</u>
	0	135	40
	0,01	131	36
	0,02	123	38
	0,04	104	9
	0,1	95	0

Ejemplo 5

70 partes de resina de maleato de etilen-glicol y 30 partes de acetato de vinilo fueron mezcladas con 0,2% de peróxido de benzoilo. Se colocaron pequeñas muestras (unos 5 gramos) en tubo-s de ensayo pequeños y se mantuvieron en un baño de aceite a unos 95°C. Algunas de estas muestras se añadieron inhibidores con los siguientes resultados:



222888

Inhibidor	Concentración del inhibidor en %	Tiempo aproximado para gelificación en minutos	T en C°	(T-95) en C°
Nada	0,0	3,5	143	48
5 Acido tánico	0,0018	4,5	133	38
" "	0,0045	5,0	126	31
" "	0,0090	6,0	105	10
Hidroquinona	0,01	5,8	144	49
" "	0,02	7,0	143	48
10 " "	0,04	10,5	95	0
Alfa-naftol	0,01	5,5	130	35
" "	0,05	6,8	128	33
" "	0,10	6,8	99	4

15 Los poliésteres de alcoholes polivalentes de ácidos alfa-beta-dicarboxílicos olefinicos usados en las mezclas del presente invento se pueden modificar con otras sustancias que son usadas en resinas alquídicas, es decir, alcoholes monovalentes, ácidos monobásicos o ácidos dibásicos, por ejemplo, ácido ftálico y ácido sebácico que no contienen grupos reactivos polimerizables con respecto a sustancias orgánicas que contienen los grupos $CH_2 = C$. Estos agentes modificadores se usan generalmente como diluyentes o plastificantes químicamente combinados con el poliéster.

20

222888



222888

-----NOTA-----

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada, ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Introducción, son los siguientes:

5

1º. Mejoras introducidas en la preparación de mezclas resinosas polimerizables, caracterizadas por el hecho de que comprenden un poliéster de alcohol polivalente de un ácido alfa-beta-dicarboxílico olefínico y un compuesto etilénico substituído en alfa polimerizable y miscible, que contiene el grupo $\text{CH}_2=\text{CH}$ y un inhibidor de polimerización seleccionado del grupo compuesto por fenoles, particularmente di- o poli-hidroxi-fenoles, aminas aromáticas, particularmente alfa-beta-naftil-para-fenilendiamina simétrica, tanino, ácido levo-ascórbico, benzaldehído y alfa-naftol.

10

15

2º. Mejoras, según la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que dicho poliéster está modificado con uno o más alcoholes monovalentes, ácidos monocarboxílicos, ácidos policarboxílicos alifáticos saturados o áci-

9 JUL



dos policarboxílicos aromáticos.

222888

5 3°. Mejoras, según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizadas por el hecho de que la cantidad de dicho inhibidor de polimerización es menor del 1% y preferiblemente del 0,01 al 0,1% en peso.

4°. Mejoras, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas por el hecho de que las mezclas también contienen un catalizador de polimerización.

10 5°. Mejoras introducidas en la preparación de composiciones resinosas que comprenden la mezcla según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en condición polimerizada.

15 6°. Mejoras, según la reivindicación 5, caracterizadas por el hecho de que la composición es obtenida por calentamiento de la mezcla según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 a una temperatura de 70-110° C. y preferiblemente a unos 90° C. hasta que esté en el punto culminante de la gelificación añadiendo un catalizador
20 de polimerización y curando la mezcla.

7°. Mejoras introducidas en la preparación de mezclas resinosas polimerizables .

ral y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.



222888

Esta Memoria consta de diez hojas y la presente, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

- 9 JUL 1955

P. A.

Alberto de Ezaburo

Por Poder.