

222339



JUL 1955

29 JUL 1955

222889

MEMORIA DESCRIPTIVA
 para solicitar
 PATENTE DE INTRODUCCION
 en
 ESPAÑA
 por DIEZ años

a nombre de AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 30 Rockefeller Plaza, Nueva York, N. Y., Estados Unidos de America, por:
 "MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE RESINAS RESINOSAS POLIMERIZABLES ESTABLES"

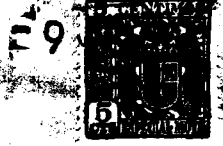
Este invento se refiere a la producción de composiciones resinosas. Es sabido que composiciones de moldeo particularmente adecuadas para moldeo por inyección pueden producirse de un poliéster alcohólico polivalente de un ácido alfa-beta dicarboxílico de olefina y un cuerpo miscible con el mismo,



222 839

que es un compuesto de etileno polimerizable alfa-
sustituido que tiene la formula $CH_2 = CR_1R_2$, donde
R₁ es un grupo acilo, arilo, carboxilo, halogeno,
aciloxi, carbalcoxi, alcoxi, aldehído o nitrilo y
5 R₂ es hidrogeno, o un grupo alcoholilo. Por ejemplo,
los compuestos de etileno alfa sustituidos tales co-
mo un éster de alcohol vinílico, ésteres acrílicos
o metacrílicos o estireno pueden mezclarse con polies-
teres alcohólicos divalentes, especialmente los de
10 dietileno, trietileno y glicoles similares de ácido
maleico, fumarico, itaconico o itaconico. La mezcla
que así se obtiene puede moldearse en presencia de
un catalizador de polimerización.

Según el presente invento se producen com-
15 posiciones resinosas polimerizables en presencia de
un catalizador de polimerización una mezcla que compren-
de una resina reactiva obtenida por la esterificación
de un ácido orgánico alfa, beta sin saturar con un
alcohol polivalente y una pluralidad de sustancias
20 orgánicas que contienen el grupo reactivo que puede
polimerizarse $CH_2 = C <$. También de acuerdo con el
invento se crea una composición resinosa polimeriza-
ble estable que comprende en mezcla una resina obte-
nida por la esterificación de un ácido orgánico alfa,
25 beta sin saturar con un alcohol polivalente, una plu-
ralidad de sustancias orgánicas que contienen el gru-
po reactivo polimerizable $CH_2 = C <$ y un inhibidor de
polimerización.



222889

Puesto que muchas de las sustancias que contienen el grupo $\text{CH}_2 = \text{C} <$ son normalmente liquidas y en gran medida disolventes comerciales, el termino disolvente o disolvente reactivo se usará aqui al describir las. Ha de comprenderse, sin embargo, que no nos restringimos a sustancias que realmente actuan como disolventes puesto que en algunos casos las sustancias organicas que contienen el grupo reactivo pueden de hecho, actuar como un soluto más bien que como un disolvente, siendo disueltos por la resina, o puede producirse una solución coloidal en lugar de una verdadera solución..

Las resinas reactivas que se usan en la practica de este invento para la accion mutua con el disolvente son aquellas que estan derivadas de acidos organicos alfa, beta sin saturar y que contienen grupos reactivos polimerizables. El termino "acidos" como se usa aqui se intenta que incluya los anhídridos lo mismo que los propios acidos puesto que los primeros pueden con frecuencia usarse más convenientemente, por ejemplo puede usarse anhídrido maleico en lugar del acido. El termino acido organico alfa, beta sin saturar como se emplea en la tecnica no incluye acidos en los que el grupo sin saturar es parte de un radical que actua como aromático, como, por ejemplo acido ftálico y se adopta aqui la misma definición.



222889

Entre los disolventes reactivos que contiene el grupo $\text{CH}_2 = \text{C} <$ que se han encontrado adecuados algunos ejemplos son: metacrilato de metilo y ester de ácido metacrilico, similares, acetato de vinilo y ester de vinilo similares y los compuestos alilicos, más particularmente los ester de dialilo, por ejemplo maleato de dialilo fumarato de dialilo, italato de dialilo, succinato de dialilo y sebacato de dialilo. Además, otras sustancias que contienen el grupo alilo $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 -$ pueden usarse tales como alcohol de alilo, alcohol de metaleilo, carbalilato de trialilo y fosfato de trialilo.

Los catalizadores de polimerización incluyen los superoxidos organicos, peroxidos aldehidicos y acidos. Entre los catalizadores preferidos estan los peroxidos acidos, por ejemplo peroxido de benzoilo, peroxido italico, peroxido succinico y peroxido de benzoilo, acetico; peroxidos acidos de aceites grasos, por ejemplo peroxidos acidos de aciete de cacahuetes, peroxido estearico y peroxido oleico; peroxidos de alcoholes, por ejemplo peroxido de butilo terciario; y acidos de terpeno, por ejemplo ascaridol. Además pueden usarse otros catalizadores de polimerización en algunos casos, tales como sales solubles de cobalto (particularmente el ligoleato y naftenato) acido p-tolueno sulfonico, cloruro de aluminio, cloruro estannico o trifluoruro de boro.

29 J
5

222889

Las resinas se producen por la esterificación de un ácido orgánico alfa, beta sin saturar con un alcohol polivalente y en particular un glicol.

5 Preparación de la mezcla polimerizable

Cuando una resina reactiva preparada por esterificación de un ácido orgánico alfa, beta sin saturar y un glicol u otro alcohol polivalente como se ilustra arriba se mezcla con una pluralidad de disolventes reactivos que contienen el grupo $\text{CH}_2=\text{C}$ se añade un catalizador de polimerización y se somete la mezcla a condiciones de polimerización tales, como por ejemplo, calor, luz o una combinación de ambos, se obtiene una resina sustancialmente insoluble, y sustancialmente infusible. Algunas mezclas de la resina reactiva y del disolvente reactivo forman geles opacos mientras que otras mezclas en ciertas concentraciones son incompatibles en el estado de sol. Por consiguiente si es deseable obtener una resina transparente usando las sustancias que producen normalmente un gel opaco o si es deseable usar sustancias que normalmente serían incompatibles en la fase sol en las proporciones que van a usarse, entonces puede ser necesario modificar la composición de la mezcla. Esto se lleva a cabo por el uso de una pluralidad de sustancias orgánicas que contienen el grupo $\text{CH}_2=\text{C}$ en lugar de un solo disolvente reactivo.



222889

7

5 El termino catalizador de polimerización como se usa en esta memoria descriptiva no se intenta que cubra oxigeno contenido en la resina como impureza. Aunque esta pequeña cantidad de oxigeno catalizaria la reacción solamente hasta un punto muy limitado, a fin de eliminar toda ambigüedad se define especialmente el termino catalizador de polimerización como excluyente de cualquier exogeno presente en la resina como impureza.

10 La concentración de catalizador empleado es usualmente pequeña, es decir, para los catalizadores preferidos desde aproximadamente una parte de catalizador por mil partes de la mezcla reactiva hasta alrededor de dos partes de catalizador por 100 partes de la mezcla reactiva. Si hay un inhibidor presente, puede ser necesario hasta 5% o aun más, de catalizador según sea la concentración del inhibidor. Cuando se usan cargas que contienen concentraciones altas de sustancias que actúan como inhibidor es, por ejemplo harina de madera, la concentración del catalizador necesaria para llevar a cabo la polimerización puede bien estar por encima del 5%.

20 Las condiciones de polimerización a las que se hacen referencia son calor, luz o una combinación de ambos. La luz ultravioleta es más efectiva que la luz ordinaria. La temperatura de conversión depende algo del punto de ebullición disolvente reac-

25



222889

tivo en la mezcla cuya ebullición es menor y tambien de la presión que se usa. A presión atmosférica, como en operaciones de recubrimiento y colada las temperaturas proximas o por encima del punto de ebullición no son adecuadas en la mayoría de los casos puesto que cantidades considerables del disolvente se perderian por evaporación antes de poder completarse la reacción entre la resina y el disolvente. Por consiguiente se escoge una temperatura entre la temperatura ambiente (alrededor de 20°-25°C) y el punto de ebullición del disolvente de menor ebullición donde se lleva a cabo la polimerización de esta naturaleza. La velocidad de polimerización se dobla por cada aumento de 10° C aproximadamente en la temperatura para esta reacción. Se escoge una temperatura que de una velocidad de reacción adecuada y que sin embargo no origine volatilización sustancial. La siguiente table muestra las temperaturas aproximadas de polimerización más adecuadas para los disolventes citados:

Disolventes	Gama de Temperatura	Temperatura Preferida
Acetato Vinílico	Temperatura ambiente hasta unos 50° C.	37° a 44° C
25 Estireno	55° hasta unos 120° C	80°
Metacrilato de Metilo	40° hasta unos 65° C.	58°

7
- 9 JUL



222889

Maleato de Dialilo Temperatura ambiente
hasta unos 110° C 50° a 90°

Evidentemente será necesario emplear tem-
peraturas más bajas si se están colando piezas gran-
5 des o muy gruesas debido a la reacción exotérmica y
la mala conductividad térmica de la mezcla que está
reaccionando. Cuando se moldea a presión podrían usar-
se temperaturas más altas que las que se mencionan
arriba. Puesto que es deseable que el tiempo de cura
10 sea mucho menor en moldeado a presión y puesto que no
se perdería el disolvente tan fácilmente, se prefiere
una temperatura más alta.

La mezcla particular de disolvente reacti-
vo y resina reactiva y catalizador se escoge según
15 el tipo de producto deseado, teniendo en cuenta las
solubilidades de los reactivos lo mismo que el caracte-
r de los geles resultantes. Algunas combinaciones
de resinas reactivas y disolventes reactivos dan
por resultado geles opacos mientras que otras dan
20, productos transparentes en el estado de gel. Evi-
dentemente para muchos fines pueden usarse el gel
opaco lo mismo que el gel transparente. Los siguien-
tes ejemplos (en los que las proporciones se dan
en partes por peso) ilustran estos principios e in-
25 dican las condiciones óptimas de control y particu-
larmente en comparación con condiciones de control
menos adecuadas.

7
-9 JUL



222889

Ejemplo 1

Se disolvió metacrilato de metilo monomero en acetato de vinilo monomero para formar una disolución del 50% de cada uno de los constituyentes. Esta composición disolvente se usó para formar una mezcla de disolvente reactivo y resina reactiva que consistia en 70% de una resina de maleato de glicol dietilenico y 30% de mezcla disolvente. La solución era transparente indicando compatibilidad en el estado de sol. Dicha solución fué calentada a 60°C y bajo estas condiciones no mostraba ninguno de los cambios de color que ocurren cuando se usa solo metacrilato de metilo. Además no hubo ninguna otra reacción exotermica pronunciada. Al calentar se obtuvo una resina clara, transparente, dura, infusible, incolora e insoluble.

Ejemplo 2

Se preparó una composición disolvente de acetato de vinilo y metacrilato de metilo según el ejemplo 1. Se mezcló esto con resina de maleato de glicol dietilenico en proporciones iguales y se añadió a ello 0,2% de peroxido de benzoilo. Se dejó que se curase esta mezcla en un baño de aire a 44°C resultando una masa transparente, incolora, dura.

Una mezcla de partes iguales de resina y metacrilato de metilo es soluble en la fase líquida pero se hace opaca en la fase gel. Se obtiene

9 JUL 1960
6

222889

ne el mismo resultado con mezclas que contienen partes iguales de resina y acetato de vinilo. Usando una mezcla que contiene 50% de resina y 50% de una mezcla de partes iguales de acetato de vinilo y metacrilato de metilo, resulta una solución transparente y una resina transparente en la fase gel.

Si se emplea resina de maleato de glicol etilénico en vez de la resina de maleato de glicol dietilénico y se cura la mezcla a 37° C, se obtienen resultados completamente semejantes.

Ejemplo 3

Se polimerizó una mezcla de 50 partes de acetato de vinilo y 50 partes de metacrilato de metilo que contenía 0,2% de peróxido de benzilo. La resina resultante era opaca. Como se muestra en el ejemplo 2, la adición de resina de maleato de glicol dietilénico a esta mezcla de disolventes produce una resina transparente en la polimerización.

Ejemplo 4

Se mezclaron partes iguales de acetato de vinilo y metacrilato de metilo para formar una composición disolvente. Se disolvió una resina de maleato de glicol dietilénico en esta composición disolvente en varias concentraciones. Se trataron entonces las mezclas con 0,22 de peróxido de benzilo y se calentaron en un baño de aire a 44° C con los resultados siguientes:

29 JU
222889

Concentración de la Resina	Características del Producto
70	y Resina transparente
90	" "
80	" "
70	" "

5

Concentración de la Resina	Características del Producto
60	Resina transparente
50	" "
40	" "
30	" "
20	" "
10	Ligera opacidad

10

Bajo condiciones similares y con la misma concentración de catalizador se obtuvieron resinas transparentes, incoloras con las siguientes proporciones de resina y disolventes que se indican.

Metanilato de Metilo	Acetato de Vinilo	Resina
70	70	70
10	15	15
60	20	20
50	25	25
80	5	5
70	7,5	22,5
60	30	10

20

Ejemplo 5

Se preparó una resina por esterificación de 98 partes de anhídrido málico y 90 partes de 1,3-butileno glicol. Una mezcla que contenía 8 partes de esta resina, 92 partes de estireno y 0,2 partes de peróxido de benzoilo mostraba colores que cambiaban rápidamente cuando se curaba a 55°C.

25

222889

29 JUL



La mezcla gelifico en unas 24 horas. La resina esta-
ba opaca cuando se curó completamente.

Se hizo una composicion similar usando 8
partes de la misma resina pero sustituyendo 46 par-
5 tes de estireno y 46 partes de metacrilato de metilo.
Se añadió la misma cantidad de catalizador y se cu-
ró la mezcla a la misma temperatura y durante el
mismo tiempo. Cuando estaba completamente curada se
obtuvo una resina transparente. Así se obtiene un
10 producto transparente por el uso de disolventes mez-
clados que de otro modo seria opaca si solo se usa-
se un disolvente.

Ejemplo 6

Se mezclaron varias proporciones de una
15 resina de maleato de glicol dietilínico, acetato de
vinilo y maleato de dialilo, se trataron con 0,4%
de peroxido de benzoilo y curaron a 44° C con los
siguientes resultados:

Resina %	Acetato de Vinilo	Maleato de Dialilo	Tiempo pa- ra gelificar dias	Caracter del gel.
70	15	15	2	transparen- te-auró
60	20	20	2	" "
50	25	25	5	" "
40	30	30	7	" "
30	30	40	7	" "
35	35	30	12	" "
40	40	20	9	" "
25	70	15	12	Opaco "
25	50	25	12	Semi opaco "
30	40	30	12	transparen- te "
35	30	35	12,	" "
40	20	40	7	" "



222889

Ejemplo 7

Se mezcló resina de maleato de glicol dietilínico con metacrilato de metilo y maleato de dialilo en varias proporciones y se añadió 0,4 % de peroxido de benzoilo a cada mezcla con los resultados siguientes:

	Resina %	Metacrilato de metilo %	Maleato de dialilo %	Tiempo de geli- ficación en días	Carácter del gel
			curado a 56°C		
10	72,6	18,3	9,1	4	Opaco duro.
	67,4	16,3	16,3	4	Opaco duro
	61,1	15,4	23,5	4	" "
	56,9	14,2	28,9	4	transparente blando
15			curado a 44°C		
	30	56	14	2	Opaco
	50	40	10	2	"
	70	24	6	1	"
	30	35	35	2	"
20	50	25	25	2	"
	70	15	15	1	"
	15	70	15	4	"
	20	60	20	3	"
	25	50	25	3	"
25	45	10	45	2	transparente
	12,5	50	37,5	4	" te
	22,5	10	67,5	3-4	"

- 9 JUN



222889

	Resina	Metacrilato de metilo	Maleato de diulilo	Tiempo de gelificación en días	Carácter del gel
	%	%	%		
5	10	81	9	5	Opaco
	30	63	7	3	"
	50	45	5	3	"
	60	36	4	3	Azul opaco
	70	27	3	3	" "
10	24	70	6	2	Opaco
	40	50	10	2	"
	56	30	14	2	"

Ejemplo 8

15 Se disolvió resina de maleato de glicol de etileno en varias proporciones de maleato de dialilo y sebacato de dialilo con los resultados siguientes:

	Resina	Maleato de Dialilo	Sebacato de Dialilo	Carácter en la Fase sol
	%	%	%	
20	20	53,4	26,6	Incompatible
	40	40,4	20,0	"
	60	26,6	13,4	"
	80	13,3	6,7	"
25	20	64,0	16,0	Compatible
	40	48,0	12,0	"
	60	32,0	8,0	"
	80	16,0	4,0	"

A la composición compatible que contenía 60 % de resina; se le añadió naftenato de cobalto y se coció una película hasta que se endureció.



222889

Aumento de la viscosidad de la mezcla Resina Re-
activa
disolvente reactivo

5 Cuando se curan mezclas de resinas reactivas
y disolventes reactivos a temperaturas bajas, el período
de inducción es extremadamente largo. por otra parte, cuando
se emplean temperaturas más altas la reacción puede ha-
cerse muy violenta, especialmente cuando se han polimeri-
zado grandes cantidades de material. Se define este período
10 de inducción como el período de calentamiento durante
el cual la viscosidad de la mezcla aumenta solo muy len-
tamente, si es que aumenta, hasta e incluyendo la primera
parte del incremento rápido en viscosidad preliminar a la
gelificación.

15 El período de inducción puede disminuirse no-
tablemente aumentando la viscosidad de la composición del
reactivo y disolvente de la resina reactiva, describiéndose
esta fase como espesamiento sin la adición de una subs-
tancia que libere oxígeno. Este procedimiento de espesamien-
to se logra calentando la mezcla y siguiendo la velocidad
20 de reacción por el aumento en viscosidad. Cuando la visco-
sidad comienza a aumentar rápidamente, entonces se añade
el catalizador de polimerización y se cura la mezcla de la
manera usual.

25 El uso de peróxidos líquidos en lugar de peró-
xidos sólidos es ventajoso después de espesar la mezcla de
resina puesto que es difícil conseguir que los peróxidos
sólidos se disuelvan lo suficientemente rápido.

222889

Los peróxidos de ácidos del aceite de cacahuete, el peróxido de butilo terciario y el ascaridol son líquidos adecuados.

5 Mediante el uso de este procedimiento, el período de inducción se acorta desde aproximadamente $1/2$ a $1/8$ del tiempo que se requiere cuando no se usa el procedimiento de espesamiento. Se obtienen aún mayores reducciones con algunas mezclas.

10 Se ha demostrado que este procedimiento de espesamiento puede llevarse a cabo convenientemente a temperaturas desde unos 70° C a unos 110° C. La óptima parece ser alrededor de 90° . El tiempo variará en concentraciones diferentes de resina y disolvente, con diferentes resinas y disolventes, con la viscosidad inicial de la mezcla, y
15 con otros factores. Una regla general para determinar el tiempo de calentamiento es calentar hasta que la viscosidad en poises es de dos a tres veces la de la mezcla original. Puesto que se hace frecuentemente el caldeo por encima de o creca del punto de ebullición de por lo menos
20 uno de los disolventes reactivos, es usualmente necesario emplear un aparato de reflujo. El procedimiento de espesamiento puede llevarse a cabo usando todos los ingredientes de la mezcla completada o puede espesarse una mezcla de un solo disolvente reactivo con la resina reactiva y
25 entonces puede añadirse otro disolvente reactivo a la mezcla espesada o puede añadirse una mezcla de disolventes reactivos a la mezcla espesada. Los siguientes ejemplos

7
9 JUL 5 CENTIMOS

222889

son ilustrativos del proceso arriba reseñado:

Ejemplo 9

5 Se espesó una mezcla de resina de maleato de glicol dietilénico y maleato de dialilo calentando en una atmósfera de dióxido de carbono a 175° C hasta que la mezcla se hizo bastante viscosa, por ejemplo unos 20 minutos. La mezcla se disolvió entonces en metacrilato metílico en las siguientes proporciones, se trató con 0,4 % de peróxido de benzoilo y se permitió curar a 44° C:

10

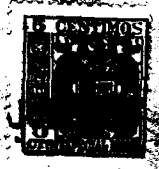
Resina	Maleato de Dialilo	Metacrilato Metílico	Carácter del gel.
60	20	20	Azul algo opaco
56,3	18,7	25	" " "
52,5	17,5	30	" opaco
15 48,7	16,3	35	" "
37,5	12,5	50	" "

Ejemplo 10

20 Una mezcla de resina de maleato de glicol dietilénico (50 partes), y metacrilato de metilo (25 partes) se trató con 0,15 partes de peróxido de benzoilo. Otra mezcla de la misma composición (sin el catalizador) se espesó calentando durante 4 horas a 90° C y se trató entonces con la misma cantidad de peróxido de benzoilo. Al curarse a 37° C, la muestra que estaba espesada se gelificó y se hizo opaca en 25 24 horas mientras que la otra permaneció como un líquido transparente. En otras 24 horas, la mezcla espesada se hizo ligeramente opaca y se gelificó.

Ejemplo 11

Una mezcla que contenía alrededor de 50 partes



222889

de resina de maleato de glicol dietilenico y unas 25 partes de acetato de vinilo se espesó a 90° C durante aproximadamente una hora en cuyo tiempo la viscosidad aumentó desde menos de 0,5 poises a 2,75 poises. Se diluyó entonces la solución con unas 25 partes de metacrilato de metilo para producir una mezcla semejante a la composición del ejemplo 10. Al curarse a 37°C durante 4 días la mezcla se gelificó en una masa opaca.

10

Ejemplo 12

Una mezcla que contenia alrededor de 50 partes de resina de maleato de glicol dietilenico y unas 25 partes de metacrilato de metilo, que tenia una viscosidad de un poise aproximadamente, se espesó a 90° C durante unos 45 minutos, produciendo una solución opaca que tenia una viscosidad de 1,4 poises. Al diluir la masa con unas 25 partes de acetato de vinilo y calentar durante varias horas a 37°C, se transparento la solución. En 24 horas a 37°C se gelificó la solución, y en 48 horas se desarrolló una brumidad azul que se convirtió en nebulosidad en otros dos días.

15

Al espesar las mezclas de disolvente reactivo y resina reactiva que contengan más de aproximadamente el 30% de disolvente, el aumento en viscosidad es tan rapido que puede ser difícil controlarlo. Por consiguiente, si se desea formar una mezcla de

20

25

9 JUL



222889

disolvente de resina que contenga más del 30% del disolvente, se usa un procedimiento alternativo. Por este método se espesa primero una mezcla que contiene solamente el 30% del disolvente. Entonces se
5 añade una cantidad pequeña del disolvente adicional, por ejemplo la suficiente para hacer que la concentración de disolvente sea del 40% y entonces se espesa esta. Si se desea aun más disolvente, se añade otra pequeña parte de disolvente y se repite el
10 procedimiento de espesamiento. Se repite este procedimiento hasta que se obtiene la concentración deseada.

Control de la velocidad de reacción

La reacción de las resinas reactiva derivadas de ácidos orgánicos alfa, beta insaturados con algunos de los disolventes reactivos, por ejemplo acetato de vinilo, es muy exotérmica y la velocidad de reacción es muy alta. Por consiguiente la resina resultante frecuentemente se fractura o vesicula.
15 A fin de vencer esto, pueden usarse inhibidores de polimerización de modo que después de la adición de un catalizador a la mezcla reactiva, la reacción
20 prosiga a una velocidad deseable. De la misma manera, pueden producirse soluciones estables que
25 pueden guardarse durante largos periodos de tiempo sin que polimericen, mientras que ordinariamente sin el inhibidor la mezcla reactiva se gelificaría



222889

en un tiempo relativamente corto, especialmente cuando se expone a la luz.

5 Los fenoles, especialmente los fenoles polivalentes y las aminas aromáticas actúan como inhibidores de polimerización para esta reacción. Como ejemplos específicos de inhibidores son hidroquinona, resorcinol tanino, alfa, simétrica, Betanartil-1-fenilendiamina y resinas fenolicas.

10 Los ejemplos mas preferidos de inhibidores son benzaldehido y acido l-ascorbico.

15 La concentración del inhibidor es con preferencia baja y se ha encontrado que menos del 1% es usualmente suficiente. Sin embargo, con los inhibidores preferidos se prefiere usar solamente del 0,01% al 0,1% aproximadamente.

20 El inhibidor puede incorporarse en la mezcla de resina reactiva y disolvente y reactivo antes o después del espesamiento o hasta puede añadirse a la resina reactiva original antes o durante el proceso de esterificación de la citada resina reactiva. Añadiendo el inhibidor antes de la esterificación, es a veces posible usar un inhibidor que sería de otra manera virtualmente insoluble en la composición de resina reactiva y disolvente reactivo. Añadiendo el inhibidor a la mezcla sin esterificar el inhibidor puede 25 unirse a la resina después de la esterificación subsiguiente.



222889

5 Cuando va a usarse la mezcla reactiva que contiene el inhibidor de polimerización, se añade suficiente catalizador de polimerización para vencer el efecto del inhibidor de polimerización y también un exceso suficiente para hacer que la reacción pro-
10 siga a una velocidad adecuada de reacción. Al someter esta mezcla a las condiciones de polimerización tales como calor, luz, o una combinación de los mismos y con o sin presión se produce una resina infusible, insoluble, que tiene mucha más características deseables que las resinas producidas por la polimeriza-
15 ción de mezclas que no contienen el inhibidor de polimerización, tales como, por ejemplo, la falta de fracturas.

20 Otra manera como puede controlarse la velocidad de reacción, hasta cierto punto, es mediante el uso de una mezcla de disolventes reactivos uno de los cuales es relativamente activo y el otro relativamente menos activo. La combinación preferida es una mezcla de una sustancia más simple que contie-
25 ne el grupo $\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ en combinación con una sustancia que contiene el grupo alilo, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2$. El siguiente ejemplo ilustra esta modificación:

Ejemplo 13

25 La exotermicidad de la reacción puede controlarse mediante el uso de una mezcla de disolventes, por ejemplo acetato de vinilo y maleato de dialilo.



222889

Se obtuvieron los siguientes resultados donde T es la temperatura maxima de la mezcla cuando se cura en un baño de aceite a 95°C y (T - 95) es un indice de la exotermicidad o velocidad de la reacción.

Resina	Maleato de Dialilo	Acetato de Vinilo	Tiempo de gelificación en minutos	T (T-95°C)
60	40	-	8	100 5
33,4	33,3	33,3	8	109 14
42	28	30	5,5	138 43
56	24	20	5	125 30
63	27	10	5	150 55
57	38	5	6	109 14
54,5	36,2	9,3	6	116,7 21,7

Así puede usarse una pequeña cantidad de acetato de vinilo para obtener una velocidad de reacción algo más alta que la que se obtiene con maleato de dialilo solo y sin embargo inferior a la que se obtendría con acetato de vinilo solo. Esto es importante para colar o moldear grandes bloques o piezas gruesas a fin de eliminar las fracturas que se obtienen frecuentemente con acetato de vinilo solo, lo mismo que para obtener un tiempo de cura más rápido que el que se obtiene con los compuestos alílicos, por ejemplo los esteres de dialilos, cuando se usan solos. Un tiempo de cura relativamente rápido es esencial en la mayoría de las operaciones comerciales de moldeo.

Las resinas reactivas y su preparación

Las resinas reactivas adecuadas para su polimerización con disolventes reactivos de acuerdo

222889

con nuestro invento son las que se producen por la esterificación de un ácido orgánico alfa, beta insaturado con un alcohol polivalente.

5 Los alcoholes polivalentes preferidos son aquellos que contiene solamente grupos primarios oxidrilos puesto que la presencia de grupos secundarios hidroxilos puede hacer difícil obtener la esterificación rápida. Los glicoles son generalmente preferibles. Si se desean resinas incoloras, es preferible
10 emplear glicoles que no tengan puentes de oxígeno en su estructura puesto que la presencia de enlaces de oxígeno puede conducir a la formación de cuerpos de color durante la preparación de la resina. Mediante el uso de glicoles que no contienen los puentes de
15 oxígeno, pueden producirse resinas transparentes incoloras. Por otra parte, pueden ser deseables puentes de oxígeno, si la resina va a usarse para recubrir ya que dan lugar a que se sequen más rápidamente las películas.

20 La elección particular de glicol u otro alcohol polivalente usado para preparar la resina se rige principalmente por las propiedades físicas deseadas de los productos intermedios y finales de polimerización, especialmente dureza, resistencia al
25 impacto, distensibilidad, índice de refracción adherencia, relaciones de compatibilidad, incluyendo también resistencia a los disolventes, agua, alcalis,



222889

ácidos o productos químicos, en general.

Los ácidos orgánicos alfa, beta insaturados que preferimos usar para preparar las resinas reactivas incluyen los ácidos maleico, fumarico, itaconico
5 y citraconico aunque podian sustituirse por otros ácidos similares tales como ácido mesaconico, ácido acetonico y ácidos maleicos halogenados tales, como ácido cloromaleico, y cualquiera de los anteriores podrian sustituirse en parte por los ácidos acrilico, acrilico
10 de betabenzoylo, metacrilico, carboxilico l-ciclohexano, cinámico y crotonico. Evidentemente, pueden usarse varias mezclas de estos ácidos donde convenga.

Las resinas reactivas pueden modificarse con otras sustancias que se usan en resinas alquídicas es
15 decir alcoholes monovalentes, ácidos monobásicos o ácidos dibásicos, por ejemplo ácidos ftálicos y ácidos sebácicos, que no contienen grupos reactivos con respecto a las sustancias orgánicas que contienen $\text{CH}_2=\text{C}$.
Estos agentes modificantes se usan generalmente como
20 diluyentes o plastificantes, combinados en la resina.

Las resinas reactivas pueden prepararse de alcoholes polivalentes que no sean los glicoles o de mezclas que incluyan un glicol y un alcohol polivalente superior.

25 Ejemplos de estos son glicerol, etc. Los alcoholes polivalentes que contiene mas de dos grupos hidroxidos reaccionan muy facilmente con los ácidos



222889

organicos alfa, beta insaturados. Por consiguiente puede ser preferible usar algun alcohol monovalente en union con los alcoholes que contienen más de dos grupos hidroxilos o tambien puede usarse algun acido monobasico.

Es tambien posible introducir inicialmente en la estructura de la resina un cierto numero de grupos $\text{CH}_2 = \text{C} <$ por el uso de compuestos alcoholicos no saturados. Una manera de lograr esto, por ejemplo, es por la esterificacion directa de un alcohol no saturado que contenga $\text{CH}_2 = \text{C} <$. Ejemplos de dichos alcoholes son alcohol alilico y alcohol metililico.

Aunque las resinas reactivas pueden modificarse de la misma manera general que otras resinas alquidicas, es preferible tener al menos 20% de alcohol polivalente en la mezcla reactiva y por lo menos 25% de acido polibasico en dicha mezcla reactiva.

Si se usa un alcohol monovalente o acido dibasico que no contenga grupos activos polimerizables con respecto a las sustancias organicas que contienen $\text{CH}_2 = \text{C} <$, la proporcion de dichas sustancias dependerá de las propiedades requeridas de la mezcla polimerizada de resina reactiva y disolvente reactivo. Mediante el uso de una proporción relativamente alta de un acido dibasico polimerizablemente activo, por ejemplo maleico, en la resina reactiva, se produce un polimero duro y tenaz, después de la reacción



222889

subsiguiente de la citada resina reactiva con un dis-
solvente reactivo. Por otra parte, si se obtiene la
resina reactiva de una proporción relativamente peque-
ña de un ácido dibásico polimerizablemente activo y
5 de una proporción relativamente grande de ácidos que
no contienen grupos polimerizablemente activos con
respecto a las sustancias orgánicas que contienen
grupos $\text{CH}_2 = \text{C} <$; resulta una resina más blanda y
más elástica al polimerizarse con un disolvente reac-
10 tivo. Se produce el mismo efecto por la introducción
de otros ingredientes inactivos. Variando los ingre-
dientes y las proporciones de los ingredientes pueden
obtenerse resinas que poseen propiedades deseables
para casi cualquier uso determinado. Si fuese deseable
15 introducir grupos alcoholos inferiores en la resina,
puede hacerse esto usando ésteres maleicos de alcoho-
les monovalentes, por ejemplo maleato metílico. En
éste alcohol se unirá entonces con la resina por
polimerización. Esto no podía lograrse con el tipo
20 alquídico saturado, por ejemplo ésteres de ácido fta-
lico de alcoholes polivalentes.

Las resinas son sensibles a la luz, calor y
catalizadores polimerizantes. Puesto que el oxígeno
tiende a dar lugar a que se polimericen estas resinas
es deseable que se formen las resinas en la ausencia
25 de esta sustancia, especialmente cuando se requieren
resinas incoloras. La exclusión de oxígeno y cataliza-



222889

dores polimerizantes es deseable durante la preparación de la resina y también debe evitarse con preferencia la presencia de oxígeno disuelto en los reactivos originales durante la preparación de la resina. Además, deberían quitarse el polvo y partículas extrañas que puedan recoger los reactivos, especialmente si se desean resinas incoloras. Una manera como pueden quitarse los gases disueltos y otras impurezas extrañas es por la destilación de los ingredientes en la cámara de reacción en ausencia del aire.

A fin de impedir que el oxígeno entre en contacto con los reactivos, puede introducirse un gas inerte tal como dióxido de carbono o nitrógeno en la cámara de reacción. Esto puede hacerse sencillamente pasando el gas sobre la superficie o haciendo burbujear el gas por los reactivos líquidos. En el último caso, puede hacerse que ejecute la función suplementaria de agitar la mezcla eliminando así la necesidad de agitación mecánica. El gas inerte arrastrará también por lo menos parte del agua que se forme y hacia el final de la reacción podrá usarse para arrastrar los reactivos que aún no han reaccionado. Al separarse el vapor de agua, el dióxido de carbono usado u otro gas inerte se aceptará particularmente para hacer resinas incoloras de alta calidad puesto que se habrán quitado impurezas reactivas tales como oxígeno en su paso por la primera carga de reactivos de resina.



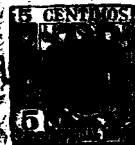
222889

El efecto de la luz no es tan importante si los reactivos están purificados y se lleva a cabo la reacción en una atmósfera como se ha descrito arriba. Sin embargo, como precaución adicional la esterificación puede conducirse en la obscuridad. Es también aconsejable evitar recalentamiento local y se disminuye la decoloración si se conduce la reacción por debajo de una temperatura ambiente de unos 200°C. Para evitar sobre calentamiento, es aconsejable hacer subir la temperatura lentamente al principio, especialmente si se usa un anhídrido puesto que la reacción entre un anhídrido y un alcohol es exotérmica.

La preparación de las resinas reactivas se ilustra en los siguientes ejemplos, dándose los reactivos en partes por peso:

Ejemplo 14

Se hicieron reaccionar 98 partes de anhídrido maleico recién destilado con alrededor de 10% en exceso de proporciones equimoleculares de glicol de etileno (68 partes) aproximadamente 170° - 175°C. Se prefiere un exceso de glicol de etileno debido a su gran volatilidad. Se agita la mezcla continuamente y se introduce dióxido de carbono en la cámara de reacción tapando de esta manera la superficie de los reactivos. Después de 8-12 horas, se produce una resina transparente incolora con un índice ácido de 35-5p.



222889

Ejemplo 15

Glicol de dietileno (10 partes) y anhídrido maleico (98 partes) fueron destilados en vacío por separado en una cámara de reacción que se había usado en las preparaciones anteriores, y se agitó la mezcla mecánicamente mientras que se introducía gas de hidrógeno de carbono sobre la superficie de la resina para excluir el aire y quitar el agua que se forma en la esterificación. Se llevó a cabo la reacción a 170°C durante un período de 8-12 horas produciendo una resina de índice ácido de 35-50:

Ejemplo 16

Se mezclaron 1200 partes de anhídrido maleico con 1023 partes de glicol alfa propileno (equivalente a un mol de cada uno, más aproximadamente 10% del glicol). Se calentó la mezcla con agitación en una atmósfera inerte a 150°C-165°C. Después de unas 4 horas, la resina se volvió opaca al enfriarse.

Después de calentar por 11 horas, se obtuvo una resina que es algo quebradiza a la temperatura ambiente y el índice ácido está entre 35-50.

Preparación de una resina reactiva Azeotrópicamente

Puesto que la viscosidad de la resina se hace frecuentemente muy alta si se lleva a cabo la esterificación a un número ácido bajo, puede ser deseable producir la resina bajo condiciones azeotrópicas. Por lo tanto se conduce la esterificación en

222 889

un disolvente organico que disuelve los reactivos asi como la resina resultante y el cual es con preferencia virtualmente insoluble en agua. Ejemplos de estos son: benzeto, tolueno, xileno, cloroformo tetracloruro de carbono, dicloruro de etileno, dicloruro de propileno, tricloruros de etileno y propileno, dicloruro y tricloruro de butileno y tambien disolventes de mayor punto de ebullición tales como cresol y ciclohexanona de metilo aunque algunos de estos pueden tender a oscurecer la resina. La mezcla se somete a reflujo de tal modo que se separe azeotropicamente el agua formada por la esterificación. Se usan temperaturas mucho más bajas que las que se usaron bajo las condiciones reseñadas en los ejemplo 14-16. Las temperaturas adecuadas estan dentro de la gama de 90-145°, por ejemplo, para los miembros que hierven a menor temperatura del grupo de disolventes arriba citados. Evidentemente esto variará con los disolventes y las diferentes concentraciones de disolvente. La gama de concentraciones preferidas para el disolvente inerte es desde el 25% a aproximadamente al rededor del 50%. Es usualmente necesario un catalizador de esterificación porque se emplea una temperatura comparativamente baja. Ejemplos de estos son acido timol, sulfonico, acido α -canfor sulfonico, y acido p -tolueno, sulfonico. Evidentemente podrian usarse otros catalizadores conocidos de esterificación. Una resina que

222889



tenga cualquier indice acido determinado, si está hecha azeotropicamente tendrá generalmente una viscosidad inferior a que la del indice acido correspondiente, no hecha azeotropicamente.

5

Ejemplo 17

Se mezclaron en una cámara de reacción 98 partes de anhídrido maleico (destilado al vacío) 106 partes de glicol dietilénico (destilado al vacío) alrededor de 175 partes de dicloruro de etileno y alrededor de 5 partes de ácido α -camphor sulfónico. Se llevó a cabo el caldeo en un baño de aceite mantenido a 130° - 145° C durante 9 horas. La temperatura de destilación empezó a 90° pero se elevó gradualmente durante el caldeo. El aparato estaba dispuesto de tal modo que el agua se separara del reflujos. Se produjo una resina amarilla clara con un indice de acido de alrededor de 19,8 después de expulsar los ingredientes volátiles incluyendo el dicloruro de etileno.

10

15

Se obtuvieron resultados semejantes usando ácido timol sulfónico y aproximadamente las mismas proporciones excepto que solamente se usaron 148 partes de dicloruro de etileno. Se obtuvo una resina de indice acido de 11,3.

20

25

Las resinas preparadas en la manera arriba ilustrada son meramente ejemplos de las resinas reactivas que pensamos usar para la reacción con disolvente reactivo en la práctica del invento. Otras resinas

222889



de tipo similar pueden prepararse de una manera similar,

Entre estas resinas estan las siguientes que hemos usado en lugar de las mencionadas arriba: maleatos de glicol de propileno, maleatos de glicol de polietileno (por ejemplo maleato de glicol de hexaetileno), maleatos de glicol de polimerileno (por ejemplo maleato de glicol de hexametileno), maleato de octadecandiol, los esteres maleicos: de 2,2 - dimetil propanodiol -1, 3 o 1, 3 butanodiol, de 1,2 propanodiol y de 2 etil, 2 butil butanodiol 1,3, undecilenato de maleato de glicerol, cloro maleato de glicol de trietileno, maleato de terpeno de glicol de trietileno (derivado de la acción mutua de 1/2 mol. de terpeno y 1 mol de acido maleico en presencia de exceso de terpeno). Se obtiene la composición de la resina final disolviendo una resina que contenga los grupos $C = C - C = O$ en la pluralidad de disolventes reactivos que contienen el grupo $C=CH_2$. La reacción química que se cree tiene lugar es que el disolvente se combina con la resina en los puntos de insaturación dando un sistema menos insaturado el cual es virtualmente insoluble e inrusible. Ordinariamente, cuando se disuelve una resina en un disolvente, los cambios que ocurren son de naturaleza física. La resina puede aislarse de la mezcla disolvente sin que haya cambiado químicamente. En el presente invento sin embargo,



222839

la combinación de disolvente y resina se convierte en una entidad inseparable, no separándose los ingredientes originales por los disolventes para los ingredientes originales.

5 Cuando la mayoría de los disolventes reactivos y mezclas de los disolventes reactivos se resinifican solos, resulta una composición termoplástica soluble. De la naturaleza de la reacción química, puede inferirse que un polímero lineal se forma por la unión
10 de carbono a carbono.

 Mediante el uso de una pequeña cantidad de resina alquídica reactiva disuelta en una gran cantidad de disolvente reactivo, la composición final contiene
15 no solamente los grupos ésteres que estaban originalmente presentes en la resina alquídica sino también los enlaces moleculares de carbono a carbono que unen el disolvente reactivo y la resina reactiva. Mediante el uso de una pequeña cantidad de resina y una gran cantidad de disolvente reactivo, la resina compuesta ya
20 no es soluble en aquellos disolventes inertes en los que se disolvería el disolvente resinificado reactivo solo. Bajo exposición larga al disolvente inerte, la resina compuesta tenderá a embeber una cierta cantidad de disolvente inerte pero no posee la solubilidad del
25 disolvente reactivo cuando se resinifica solo. Esta propiedad es una ventaja clara puesto que el contorno físico de un objeto hecho de la resina polimerizada

222889

no se pierde por disolución. La comparación del punto de ablandamiento del disolvente reactivo resificado solo y del punto de ablandamiento de la resina compuesta formada por la acción mutua entre la resina y el disolvente reactivo muestra que el punto de ablandamiento del último se ha elevado. El punto de ablandamiento puede aumentarse muy notablemente dependiente de la proporción de la resina usada en la composición.

En general el punto de ablandamiento de las resinas tiene una relación definida en su comportamiento a la temperatura ambiente lo mismo que a temperaturas elevadas.

Cuando el punto de ablandamiento es demasiado bajo, se encuentran dificultades porque los artículos hechos de la resina pierden lentamente su forma. En pequeños artículos, este efecto no es apreciable pero en artículos mayores, el efecto se nota mucho. Un punto de ablandamiento cuando es demasiado alto por otra parte, resulta en una composición que no se ablandará suficientemente en un molde. Aproximadamente existen tres tipos de composiciones con respecto a la cantidad de resina disolvente. Primero una gran cantidad de disolvente de cura y una pequeña cantidad de resina, segundo, cantidades sustanciales de ambos ingredientes; y tercero, una gran cantidad de resina y una pequeña cantidad de disolvente de cura.



222889

5 La segunda composición cuando está curada completamente no posee punto de ablandamiento. La primera y tercera variedades de composición, cuando están curadas, pueden a temperaturas y presión altas, hacerse fluir ligeramente.

10 La composición obtenida de cantidades sustanciales de ambos, el disolvente y la resina en el estado curado puede ser trabajada a máquina, torneada, esmerilada, y pulimentada y usada en general como una composición para torneado. La ausencia de
15 ablandamiento hace que el material se adapte particularmente a este fin. Puesto que no puede fluir puede ser trabajada a máquina sin peligro de que ablande y deje goma en las herramientas. Además, si se desea, puede obtenerse dicha composición en grandes bloques.

20 A fin de usar la composición para moldeo es necesario evitar que la composición se cure demasiado rápidamente. Durante el cambio de una resina líquida a una resina dura, existen varios fases de dureza e interrumpiendo la reacción en un punto determinado, puede colocarse el material en un molde y endurecerse bajo el calor y presión adicional.

25 Una manera como se puede ligar esto es polimerizando la resina y disolvente sin catalizadores hasta que el material deje de ser fluido pero no este aun completamente curado.

222889



Moliendo este material parcialmente polimerizado con o sin cargas, se obtiene una composición de moldeo a la que puede entonces darsele forma bajo calor y presión.

5 Alternativamente la combinación de resina reactiva y disolvente reactivo puede mezclarse con una o más de las varias cargas por ejemplo harina de madera, fibra de madera, polvo de papel, arcilla, lana de vidrio, mica, polvo de granito, copo de seda, 10 copo de algodón, lana de acero, carborando, papel, tela, arena, pigmentos blancos, negros o coloreados. Dichas mezclas se polimerizan entonces parcialmente, se muelen y moldean. Por otra parte, la composición líquida puede espesarse e introducirse directamente 15 en un molde y efectuarse la polimerización de un líquido viscoso a una resina sólida en una operación.

La mezcla líquida polimerizable puede introducirse en un molde positivo sin ninguna carga. En este caso, sin embargo, la reacción se hace muy 20 exotérmica pero puede controlarse esto convenientemente por la adición de un inhibidor adecuado de polimerización, o añadiendo un disolvente reactivo que tenga una velocidad menor de reacción o si dicho disolvente está presente en la mezcla, la exotermicidad 25 puede controlarse aumentando entonces su concentración en la mezcla.

222889

La proporción de disolvente reactivo a la resina reactiva en la composición final estará no solamente relacionada con el punto de ablandamiento y los métodos de trabajar la resina sino con varias
5 otras propiedades físicas, por ejemplo transmisión de luz, resistencia a los arañazos, dureza para mellarse y resistencia al arco. Mediante una selección juiciosa de la proporción del disolvente reactivo a la resina reactiva, puede fabricarse una composición
10 que se adapte mejor a estas necesidades variables de la industria.

Evidentemente, pueden mezclarse resinas naturales y otras resinas sintéticas con las resinas de este invento a fin de obtener productos adecuados
15 para fines particulares. Ejemplos de estos son goma laca, ésteres y éteres de celulosa, resinas de urea, resinas fenólicas, resinas alquídicas, goma de éster. Las resinas del invento pueden también mezclarse con caucho o productos sintéticos similares al caucho
20 si se desea.

Puesto que la composición de la resina reactiva y disolvente reactivo es inicialmente muy
limpia puede usarse para impregnar varios objetos porosos o emplearse como una composición de recu-
25 brimiento.

Los métodos por los cuales puede hacerse combinar el disolvente reactivo y la resina reactiva

222 889

son varios. Pueden usarse calor, luz o catalizadores, o combinaciones de estos, o una combinación de calor y presión.

5 Durante la transformación de la resina blanda, limpida en una estructura dura masiva, ocurren fases que pueden separarse aproximadamente como sigue: primero, el periodo de inducción en el que el material permanece como un sol que aumenta lentamente en viscosidad; segundo, la transformación del sol
10 en un gel; y tercero, el endurecimiento de gel. Durante la transformación del sol a un gel, ocurre una reacción exotérmica que puede ser muy violenta si se está controlada. Además, el gel tiene una conductividad térmica relativamente débil lo que resulta
15 en que el calor se transfiera deficientemente por la masa, no solamente el calor externo sino el calor que se genera durante la reacción química. Han de tenerse en cuenta estas dos características en el endurecimiento de la composición, particularmente en la colada o moldeado de bloques grandes.
20

La luz cuando se usa sola da lugar a un periodo de inducción relativamente largo y durante la transformación del sol a l gel necesita enfriamiento para vencer la reacción exotérmica, especialmente cuando se usa una fuente poderosa de luz para
25 la cura rinal. Usando solamente calor la gelificación ocurre bastante fácilmente a temperaturas apropiadas,



222 889

pero puesto que el gel, cuando está formado, tiene una conductividad térmica pobre, pueden ocurrir fracturas en la última fase. Por el uso de calor y catalizador la reacción puede hacerse muy violenta a no ser que se controle cuidadosamente el calentamiento.

Se pueden usar varias combinaciones de estos tres factores para llevar a cabo el endurecimiento de la masa. Un calentamiento moderado de la resina y disolvente reactivo con o sin inhibidores produce un aumento muy gradual en la viscosidad, lo cual puede controlarse muy fácil y prontamente. Cuando la solución ha adquirido una consistencia apropiada pueden entonces introducirse los aceleradores y llevarse a cabo el calentamiento a una temperatura mucho más baja. Puede usarse primero un calentamiento moderado y exponerse entonces la masa a la luz. El uso de peróxidos y luz es muy eficaz. En otras palabras, mediante el uso de calentamiento inicial o espesamiento, puede disminuirse notablemente el tiempo de inducción.

Aunque hemos descrito especialmente la reacción de la mezcla de resina reactiva y disolvente reactivo en el estado líquido no se nos impide que hagamos reaccionar la resina con el disolvente, estando el último en el estado de vapor.



222889

La composición de disolvente reactivo y resina alquídica reactiva es una composición líquida y por tratamiento adecuado a una temperatura relativamente baja puede convertirse en una masa dura.

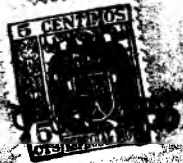
5 Esta amplia divergencia de propiedades permite que pueda usarse la composición en una variedad de maneras diferentes. En la forma líquida, puede usarse como un adhesivo, agente impregnador o como un recubrimiento de superficie. Puesto que el endurecimiento

10 no depende de la evaporación, puede aplicarse el líquido a las superficies que se deseen, combinándose el disolvente y la resina in situ para formar un adhesivo homogéneo. Dicho adhesivo puede usarse para unir diversas sustancias, mederañ metal,

15 vidrio, caucho u otras composiciones resinosas tales como productos de condensación fenólicos o de urea. Como una composición de superficie en la forma líquida, podían añadirse agentes ablandadores, éteres o ésteres de celulosa, lo mismo que resinas

20 naturales o artificiales y llevarse a cabo el endurecimiento por medio de catalizadores tales como sales de cobalto, sustancias que liberan oxígeno o podía llegarse a cabo el endurecimiento con luz. Puesto que estas composiciones se secan desde el

25 fondo más bien que desde la superficie, la última frecuentemente permanece pegajosa durante un periodo de tiempo relativamente largo. A fin de vencer



222889

esto se añaden ácidos grasos de aceites secantes por ejemplo ácidos grasos de aceite de linaza, a la mezcla original de esterificación al hacer la resina reactiva original, y esto da lugar a que la superficie de la parte superior se seque rápidamente después de la polimerización subsiguiente con un disolvente reactivo. De esta manera se obtiene una composición de recubrimiento que se seca a la vez desde la parte superior y fondo.

10 La composición resinosa líquida, puede además colarse o moldearse y después de su endurecimiento puede aislarse como un producto acabado o podría cortarse, tornearse y pulimentarse formando el producto deseado acabado. Siempre que la superficie del
15 molde este altamente pulimentada, las sustancias resinosas adquirirá un acabado liso transparente del molde. Las composiciones que así se obtienen por ser insolubles no son atacadas fácilmente por disolventes y por ser infusibles pueden trabajarse con herramientas ordinarias para el trabajo de la madera o metal.
20 La masa artificial puede cortarse, tornearse, pulimentarse y esmerilarse sin que haya un ablandamiento ni formación de vetas en la superficie.

25 Puesto que muchas de estas resinas son originales transparentes e incoloras, pueden colorearse con tintes adecuados en una amplia variedad de tonalidades transparentes. Un ejemplo de un tinte adecuado



222889

es Sudan IV. Pueden obtenerse tonalidades mas oscuras, si se desea, por ejemplo con nigrosina.

5 Muchas de las propiedades ventajosas de la resina que resultan de la polimerizacion de mezclas que contienen disolventes, reactivos resinas reactivas son evidentes de la descripcion anterior. Van a detallarse ahora varias ventajas importantes.

10 En las operaciones de moldeo y colada, la cura tiene lugar muy rapidamente en presencia o ausencia de aire. Esto es de gran importancia para curar bloques grandes. Otras resinas alquidicas requieren un tiempo mucho mayor para curar en bloques grandes, es decir muchos meses, mientras como maximo solamente unos pocos dias.

15 Otra ventaja importante es el hecho que el disolvente se combina con la resina no dejando residuo disolvente y no ocasionando problemas en relacion con la separacion del disolvente.

20 Una de las ventajas mas notables de estas resinas es el rapido tiempo de cura lo que hace que sean disponibles para moldeo por inyeccion, moldeo a chorro, o moldeo por extrusion;

25 Las piezas de colada que son polimeros de sustancias tales como metacrilato de metilo, por ejemplo, contienen frecuentemente burbujas que estan ocultas en la parte inferior de la pieza de colada. Puesto que el presente invento esta dirigido



222889

a sistemas en los que la polimerización avanza desde el fondo a la parte superior, no se ocluyen burbujas en las piezas de colada.

5 Hay presentes ventajas similares en las operaciones de recubrimiento, tales como la falta de encogimiento de la película debido a la pérdida del disolvente motivada por la combinación entre el disolvente y la resina. Además, la composición se seca desde el fondo, no hay burbujas del disolvente, y no se separa agua. Un recubrimiento transparente libre de burbujas, impermeable se obtiene por lo tanto más fácilmente con las combinaciones de recubrimiento. Puesto que no hay disolvente que quitar y puesto que no se necesita aire para secar 10 las composiciones, pueden aplicarse capas relativamente gruesas en una operación.

- N O T A -

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



222889

1.-Mejoras introducidas en la preparación de mezclas resinosas polimerizables estables, caracterizadas por el hecho de que las mismas comprenden en mezcla una resina obtenida por la esterificación
5 de un ácido orgánico alfa, beta insaturado, con un alcohol polivalente, una pluralidad de sustancias orgánicas que contienen el grupo reactivo polimerizable $\text{CH}_2=\text{C} <$ y un inhibidor de polimerización.

2.- Mejoras según se reivindica en el punto
10 1, caracterizadas por el hecho de que las sustancias orgánicas son un éster alílico y acetato de vinilo.

3.- Mejoras según se reivindican en el punto
15 1 o 2 caracterizadas por el hecho de que las sustancias orgánicas son un éster alílico y metacrilato de metilo.

4.- Mejoras según se reivindican en el punto
20 1 o 2, caracterizadas por el hecho de que las sustancias orgánicas son acetato de vinilo y metacrilato de metilo.

5.- Mejoras según se reivindican en los
puntos precedentes, caracterizadas por el hecho de que la resina es una resina de maleato de glicol tal como una resina de maleato de glicol de etileno.

6.- Mejoras según se reivindican en cual-
25 quiera de los puntos 1 a 5, caracterizadas por el hecho de que la resina reactiva se modifica con uno o más alcoholes monovalentes, ácidos monocarboxílicos,

222889



222889

ácidos saturados alifáticos por dicarboxílicos o
ácidos aromáticos policarboxílicos.

7.- Mejoras según se reivindican en cual-
quiera de los puntos 1 a 6, caracterizados porque
5 las composiciones están en condición polimerizada.

8.- Mejoras según se reivindican en el
punto 7 caracterizadas por el hecho de que las com-
posiciones se obtienen calentando la mezcla según
10 cualquiera de los puntos 1 a 6 a una temperatura
desde 70-110º preferentemente a unos 90º para aumen-
tar la viscosidad, añadiéndose entonces el cataliza-
dor de polimerización y sometiendo la mezcla a
polimerización.

9.- Mejoras introducidas en la preparación
15 de mezclas resinas polimerizables estables

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

Esta Memoria consta de cuarenta y cinco
hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 9 JUL 1955

P. A.

Alberto de Elzabur
Por Poder