

223403

8 AGO. 1955



223403

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:

"FIBRAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE FIBRAS RESINOSAS POLIMERIZABLES ESPECIALES"

-o-

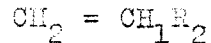
Este invento se refiere a la producción de composiciones resinosas.

5 Es sabido que composiciones de moldeo particularmente adecuadas para moldeo por inyección pueden producirse a partir de un poliester poliolefinico de un ácido alfa-beta dicarboxilico de olefina y un cuerpo



223403

miscible con el mismo, que es un compuesto de etileno alfa-sustituido polimerizable que tiene la fórmula:



5 donde  $\text{R}_1$  es un grupo acilo, arilo, carboxilo, halogeno, aciloxi, carboni, alcoxi, aldehido o nitrilo y  $\text{R}_2$  es hidrogeno, o un grupo alcoholilo. Por ejemplo, los compuestos de etileno alfa sustituidos tales como un ester de alcohol vinilico, ester acrilico o metacrilico o estireno pueden mezclarse con polioles de alcoholes divalentes, especialmente los de dietileno, 10 trietileno y glicoles similes de acido maleico, fumarico, citraconico o itaconico. La mezcla que así se obtiene puede moldearse en presencia de un catalizador de polimerización.

15 Según el presente invento se produce una composición resinosa polimerizando en presencia de un catalizador de polimerización una mezcla que comprende una resina reactiva obtenida por la esterificación de un ácido organico alfa, beta sin saturar con un alcohol 20 polivalente y una sustancia organica que contiene por lo menos un grupo alilo reactivo que puede polimerizarse y que tiene con preferencia un punto de ebullición alto. Tambien de acuerdo con el invento se crea una composición resinosa polimerizable estable que comprende 25 en mezcla una resina obtenida por la esterificación de un ácido organico alfa, beta sin saturar con un alcohol polivalente, una sustancia organica que contiene al



223403

menos un grupo alilo polimerizable reactivo  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{OH}$ , y un inhibidor polimerizable.

5 puesto que muchos de las sustancias son normalmente líquidas y puesto que en gran medida son disolventes comerciales, el termino disolvente o disolvente reactivo se usará aquí al describirlos. Ha de comprenderse, sin embargo, que no nos restringimos a sustancias que realmente actúan como disolventes puesto que en algunos casos la sustancia orgánica puede 10 de hecho, actuar como disuelta más bien que como disolvente, siendo disuelta por la resina, o puede producirse una solución coloidal en lugar de una verdadera solución.

15 Las resinas reactivas que se usan en la practica de este invento para la acción mutua con el disolvente son aquellas que se derivan de ácidos orgánicos alfa, beta sin saturar y que contienen los grupos reactivos presentes en estos ácidos. El termino "ácidos", como se usa aquí, se intenta que incluya los 20 anhídridos, lo mismo que los propios ácidos, puesto que los primeros pueden con frecuencia usarse más convenientemente, por ejemplo puede usarse anhídrido maleico en lugar del ácido. El termino ácido orgánico alfa, beta sin saturar como se emplea en la tecnica 25 no incluye ácidos en los que el grupo sin saturar en parte de un radical aromático, como por ejemplo, ácido itálico y se adopta aquí esta definición.



223403

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

Preparación de la mezcla polimerizable.

5 Una resina reactiva t 1 como las que se preparan por esterificación de ácidos orgánicos alfa, beta sin saturar y un glicol u otro alcohol polivalente como se ilustra arriba se mezcla con el disolvente reactivo que contiene el grupo alilo. Al añadir un  
10 catalizador polimerizable y someter 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 inmiscible.

15 Los disolventes reactivos que hemos encontrado mas adecuados son aquellos que tienen un punto alto de ebullición tales como los esteres de alilo, por ejemplo maleato de dialilo, fumarato de dialilo, ita-  
20 lato de dialilo y succinato de dialilo. Tambien pueden usarse otros compuestos de alilo cuyo punto de ebullición no es necesariamente alto.

25 Pueden usarse compuestos monoalilicos por ejemplo, alcohol de alilo, alcohol de 2-cloroalilo y alcohol de metililo, pero reaccionan lentamente y por consiguiente no son de mucho interes comercial. Los esteres dialilicos son a la vez muy activos y de alto punto de ebullición, lo que hace que sean muy



223403

importantes desde el punto de vista comercial. Pueden también usarse esteres trialilicos, por ejemplo tricarbutilato de trialilo. Pueden ademas usarse esteres alilicos de acidos inorganicos, por ejemplo fosfato de trialilo.

Los catalizadores de polimerización incluyen los superóxidos organicos, peróxidos aldehídicos y acidos. Entre los catalizadores preferidos estan: Los peróxidos acidos, por ejemplo peróxido de benzoino, peróxido ftálico, peróxido succinico y peróxido de benzoino acetico; peróxidos acidos de aceites grasos, por ejemplo peróxidos de acidos del aceite de cacahuetes, peróxido estearico y peróxido oleico; peróxidos de alcoholes, por ejemplo peróxido de butilo terciario; y óxidos de terpeno, por ejemplo, ascaridol. Además, podrían usarse todavía otros catalizadores de polimerización en algunos casos, tales como sales solubles de cobalto (particularmente el linoleato y nictanato), acido p-tolueno sulfonico, cloruro de aluminio, cloruro estannico y trifluoruro de boro.

El termino catalizador de polimerización, como se usa en esta memoria descriptiva, no intenta cubrir el 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 aqui específicamente el termino catalizador de polimerización, como



223403

excluyente de cualquier oxígeno presente en la resina como impureza.

La concentración del catalizador empleado es usualmente pequeña, es decir para los catalizadores preparados desde aproximadamente 1 parte de catalizador por mil partes de la mezcla reactiva hasta alrededor de 2 partes de catalizador por 100 partes de 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 inhibidores por ejemplo harina de madera, la concentración del catalizador necesaria para llevar a cabo la polimerización puede bien estar por encima del 5%.

Las condiciones de polimerización a las que se hace referencia son calor, luz o una combinación de ambos. La luz ultravioleta es mas efectiva que la luz ordinaria. La temperatura de conversión depende del punto de ebullición del disolvente reactivo y tambien de las presiones que se usen. A presión atmosférica, como en operación de recubrimiento y colada, las temperaturas ordinarias o por encima del punto de ebullición no son adecuadas en la mayoría de los casos, puesto que cantidades considerables del disolvente se perderían por evaporación antes de poder completarse la reacción entre la resina y el disolvente. Por consi-



- 8 A

223403

guiente, se emplea usualmente una temperatura entre la temperatura ambiente (alrededor de 20°-25°C) y el punto de ebullición, cuando se lleva a cabo polimerización de esta naturaleza. La velocidad de polimerización se duplica por cada aumento de diez grados (°) de temperatura para esta reacción. Se escoge una temperatura que de una velocidad de reacción adecuada y que sin embargo no origine volatilización sustancial. En la siguiente tabla muestra las temperaturas aproximadas de polimerización más adecuadas para los diversos tipos citados:

Disolvente	Gama de temperatura	Temperatura preferida.
15 Malcato de dialilo	Temperatura ambiente hasta 110°C	50 a 90°C
Ptalato de dialilo	" " " 150°C	50 a 90°C

Evidentemente será necesario emplear temperaturas más bajas si se están colando piezas grandes 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 usarse temperaturas más altas que las que se mencionan arriba. Inocuo que es deseable que el tiempo de cura sea mucho menor en moldeo a presión y puesto que no se perdona el disolvente tan fácilmente, es preferible una temperatura más alta.



223403

La resina reactiva, disolvente reactivo, y catalizador particulares se eligen según el tipo de producto deseado, teniendo en cuenta las solubilidades de los reactivos en el disolvente empleado lo mismo que el carácter de los geles, resultantes. Algunas combinaciones de resinas reactivas y disolventes reactivos dan por resultado geles opacos mientras que otras dan productos transparentes en el estado de gel. Evidentemente, para muchos fines puede usarse el gel opaco lo mismo que el gel transparente. Los siguientes ejemplos (en los que las proporciones se dan en parte por peso) ilustran estos principios e indican las condiciones óptimas de control, particularmente en comparación con condiciones de control menos adecuadas.

Ejemplo 1

Resina de maleato de glicol dietilérico y maleato de dialilo se mezclaron en varias concentraciones y se curaron con 0,4% de peróxido de benzilo. Se obtuvieron los siguientes resultados después de curar durante cuatro días a 50°C.

Resina	Maleato de dialilo	Resultado
10	90	transparente blando
25	30	transparente semi-duro gelificado 24 horas
	50	" " " "
	30	" " " "
	10	" " " "



Se obtuvieron resultados similares sustituyendo con fumarato de dialilo y ftalato de dialilo.

Ejemplo 2

Resina de maleato de glicol etilénico (índice ácido 50) y ftalato de dialilo se mezclaron en varias concentraciones y se trataron con 0,4% de peróxido de benzilo. Las mezclas son calentadas a 44°C durante 24 horas y luego a 100°C durante tres horas con los resultados siguientes:

Resina	Ftalato de dialilo		Resultados			
	%	%	24 horas		27 horas	
0	100		Líquido		Líquido	
10	90		Gel ligeramente opaco		Gel ligeramente opaco	
20	80		"	"	"	"
30	70		"	"	"	"
40	60		"	"	"	"

Resina	Ftalato de dialilo		Resultados			
	%	%	24 horas		27 horas	
50	50		Gel transparente		Gel transparente	
60	40		"	"	"	"

Ejemplo 3

Se obtuvieron resultados similares con resina de maleato de glicol de dietileno (índice ácido 32) y resina de maleato de glicol de etileno (índice ácido 50) hechas reaccionar con otros ésteres de dialilo.

Resina	Partes de resina	Disolvente	Partes de disolvente	Resultados después de 24 horas a 60°C.
Maleato de glicol etilénico	10	Succionato de dialilo	3,3	Gel transparente



223403

	Maleato de glicol etilénico	10	Succinato de dialilo	10,0	Gel azul transparente
	"	10	"	5,0	" " "
5	Maleato de glicol dietilénico	10	Maleato de dialilo	3,3	" " "
	"	10	"	10,0	" " "
	"	10	succinato de dialilo	3,3	" " "
	"	10	"	10,0	" " "

10 Se encontró que succinato de dialilo no se disolvía apreciablemente en resinas de maleato de glicol de etileno o de maleato de glicol de dietileno pero era soluble en resina de glicoles de cadenas largas tales como, por ejemplo, resina de maleato de glicol de acetileno.

Ejemplo 4

20 Se mezcló resina de maleato de glicol de etileno (13 partes) con alcohol de metililo (7 partes) y 0,2% de peróxido de benzoilo. A 90°C la masa se gelificó en 3 a 10 minutos.

Ejemplo 5

25 A una mezcla de unas 40 partes de maleato de dialilo y unas 60 partes de resina de maleato de glicol de etileno (índice ácido 18), se añadió 0,2% de peróxido de benzoilo aproximadamente. Esto se coló y curó en un horno a 150°C. Se obtuvo una resina sólida transparente en 4 a 5 minutos.





223403

Otras sustancias resinosas que contienen una pluralidad de grupos insaturados tales como celulosa de alilo, celulosa de metililo, o celulosa de crotilo podian tratarse de manera similar con disolventes reactivos o resinas reactivas.

Ejemplo 7

500 partes de anhídrido ftálico, 103 partes de glicol etilénico, 225 partes de alcohol de alilo, 225 partes de tolueno y 3'4 partes de ácido p-tolueno sulfónico se calentaron de tal manera que los vapores calientes pasaban por una columna de fraccionamiento de plato de burbujeo antes de condensarse. Se separó el agua y se devolvió el otro componente al alambique. Se continuó el caldeo durante aproximadamente 15 horas. La masa se calentó entonces en un vacío pequeño para separar los constituyentes de ebullición baja y luego en un vacío mayor (4mm). El baño en torno al matraz se mantuvo a aproximadamente 100° durante 2 horas y media para separar materiales volátiles.

El residuo que quedaba una resina blanda fluida viscosa de un índice ácido de 35.

Una parte de la resina anterior se mezcló caliente con una parte de resina de maleato de glicol alifapropileno y se trató con 0,2 partes de peróxido de benzoilo. A 120°C se obtuvo una cura rápida.

Ejemplo 8

Partes iguales de resina de maleato de glicol



223403

diétileno (índice ácido 32) y maleato de diálilo se  
mezclaron con 0,02% de nartemato de cobalto 0,2% de  
peróxido de benzilo. A 100°C las películas de esta  
composición sobre vidrio se seccion en capas muy duras  
5 y quebradizas en 10 minutos. Se necesitó una hora a  
90°C para obtener capas similares cuando se substituyó  
el maleato de diálilo por succinato de diálilo.

#### Ejemplo 9

Una resina formada por la reacción de 1 mol de  
10 glicol de etilileno con un mol de una mezcla que con-  
tenía ácido fórmico (25%) y anhídrido ftálico (75%)  
se mezcló con una resina de maleato de glicol de etil-  
eno en varias proporciones. 60 partes de estas resinas  
mezcladas se mezclaron con 40 partes de maleato de diál-  
15 lilo 0,105 partes de nartemato de cobalto en toluol y  
0,2 partes de peróxido de benzilo en dioxano. Se ob-  
tuvieron los resultados siguientes:

	Resina Ftalica- Fórmica de glicol de etil- ileno	Maleato de glicol de etileno.-	Disolvente de maleato de diálilo	Resultados a los
20	60 partes	0 partes	40 partes	No pegajoso Seco
	30 "	30 "	" "	No pegajoso Seco
	10 "	50 "	" "	Pegajoso Seco

#### Ejemplo 10

Se hicieron composiciones semejantes a las del  
Ejemplo 9 usando las mismas proporciones de disolvente  
25 resina y de la resina. Se obtuvieron los siguientes re-  
sultados a 100°C con las resinas indicadas, dando las  
proporciones en mol %.



223403

Tiempo de secado en minutos

Resina						
50%	glicol de trietileno.	12'5%	Resina	37'5%	Resina	12
50%	"	"	25%	"	25%	12
50%	"	"	40%	"	10%	12
50%	"	"	25%	"	25% pineno	20

5

(Hecho haciendo reaccionar  $\frac{1}{2}$  mol de pineno a 10 mol de fumarico)

Ejemplo 11

Se mezclaron 60 partes de maleato de dialilo con 40 partes de resina itálica - málica de glicol de dietileno (50% itálico - 50% málico). Las películas de esta mezcla se secaron sobre el fondo pero la parte superior permaneció blanda. La adición de ácidos grasos de linaza a la resina, sin embargo, eliminó esta pegajosidad.

Para composiciones de recubrimiento no debe usarse una proporción demasiado grande de ácido málico en la resina si se desea la mejor adherencia y flexibilidad. Para eliminar la ligera cantidad de adherencia superficial la resina alquídica debería modificarse con una pequeña cantidad de ácidos de aceite secantes. Los ácidos de aceite secantes que tienen varios enlaces insaturados deben usarse.

Ejemplo 12

Se calentaron anhídrido itálico (150 partes), glicol de trietileno (160 partes) y aceite de linaza (15 partes) en una cámara de CO<sub>2</sub> a 180° durante



-8-

## 223403

ocho horas resultando un índice ácido de 31,8. A la mezcla resultada se añadió anhídrido maléico (90 partes) y glicol de etileno (70 partes) y la mezcla se calentó entonces ocho horas a 175°C bajo CO<sub>2</sub>. Durante los últimos 15 minutos se sopló el gas a través, muy vigorosamente, para separar los ingredientes volátiles. Después de caldeo adicional a 150°C durante cinco horas se obtuvo una resina de índice ácido de 20,3:

Esta resina se disolvió en maleato de dialilo en la proporción de 60:40 y se añadió 0'2% de peróxido de benzoilo y 0'05% de secador de cobalto. Las películas de esto se secaron sobre estufa de 100°C de 15 a 20 minutos. Quedan duras y resistentes.

### EXPERIENCIA 19

Resina de maleato de glicol de etileno (13 partes) se mezcló con alcohol de metililo (7 partes) y 0'2% de peróxido de benzoilo. A 90° la masa se gelificó en ocho a diez minutos.

46 partes de glicerol, 49 partes de anhídrido maléico, 35 partes de ácidos de aceite de linaza y 69 partes de ácido undecilénico se calentaron a 130° durante unas tres horas. No hubo compatibilidad y la masa se gelificó. Al añadirse lentamente los ácidos de aceite de linaza a la mezcla caliente de los otros ingredientes se estableció la compatibilidad. La resina (12 partes) que resultó de esta reacción se disolvió por separado en maleato de dialilo (8 partes) y tan-



223403

5 también en tolueno (3 partes) y se trató con 0'5% de per-  
róxido de benzoilo y 0'05% de narttenato de cobalto y  
se calentó a 90° C. La mezcla de maleato de dialilo  
y resina se secó en menos de una hora mientras que la  
mezcla de resina-tolueno necesitó hora y media para  
secarse.

10 Evidentemente la mezcla de resina reactiva  
y disolvente reactivo pueden mezclarse con ingredientes  
de lacas y disolventes tales como derivados de celulo-  
sa. El siguiente ejemplo ilustra tal composición de re-  
cubrimiento.

Ejemplo 15

15 Se preparó una resina por la esterificación  
de dos mols. de glicol de dietileno, 1 mol de anhídri-  
do maleico itálico, 5% (total de los ingredientes an-  
teriores) de ácidos de aceite de linaza y glicerina  
en una cantidad equivalente a los ácidos grasos de a-  
ceite de linaza. Una mezcla de 60 partes de la resina  
y cuarenta partes de maleato de dialilo se trató con  
20 0'05% de narttenato de cobalto.

Se hizo otra solución de la composición si-  
guiente:

- 25 29'2% Nitrocelulosa
- 12'5% Etanol
- 58'3% Acetato de etilo

Una parte de cada una de las soluciones  
anteriores se mezcló con una parte de tolueno y la mez-



223403

cla se aplicó a estallo. La película se coció durante cuarenta y cinco minutos a 90°C para producir una película, transparente, brillante y dura.

ANUNTE DE LA VISCOSIDAD DE LA RESINA  
PERCEPTIVA

5 , Es algunas veces deseable reducir la viscosidad de una composición de resina-disolvente, como por ejemplo, cuando se va a usar una resina muy viscosa para recubrir. Es posible hacer esto añadiendo un catalizador de esterificación por ejemplo  
10 ácido p-tolueno sulfónico y calentando entonces hasta que la viscosidad desaparezca. El mecanismo de este cambio es probablemente reesterificación. Esto es también útil cuando va a cocerse la composición a temperatura alta, en cuyas condiciones el  
15 disolvente reactivo se perdería en parte por evaporación. Si se lleva a cabo este procedimiento de "adelgazamiento", el disolvente se combina con la resina por esterificación y no se pierde. Es también deseable añadir un inhibidor de polimerización  
20 antes del calentamiento o procedimiento de "adelgazamiento".

Ejemplo 16

Una resina hecha por la esterificación a  
150° de 294 partes de anhídrido maleico, 221 partes  
25 de ácido sebacico, 227 partes de glicol de etileno, 32 partes de ácidos grasos de linaza y 3,6 partes de ácido p-tolueno sulfónico no mezcló con maleato



223403

de diálilo en la proporción de 60 partes de resina y 40 partes de maleato de diálilo, se añadió 0,01% de ácido p-tolueno sulfónico, y se calentó la mezcla en un baño de aceite a 90°C durante cinco horas. La viscosidad disminuyó de 10 a 5 poises.

En operaciones de colada o moldeo en las que se emplea una mezcla de resina reactiva y disolvente reactivo puede ser a veces deseable espesar la mezcla reactiva antes de añadir el catalizador, a fin de acortar el periodo de inducción que de otro modo sería demasiado largo. Puede hacerse esto calentando una mezcla de resina y disolvente desde unos 70° aproximadamente 110°C, con preferencia alrededor de unos 90°C durante un tiempo suficiente para reducir sustancialmente el periodo de inducción. Este tiempo variará con cada combinación de resina y disolvente, con la viscosidad inicial y con otros factores semejantes, pero puede determinarse por observación del aumento de la viscosidad. El calentamiento debe continuar hasta que la viscosidad comienza a ascender rápidamente. Una regla general para determinar el tiempo de calentamiento es calentar la mezcla hasta que su viscosidad es unas dos o tres veces la viscosidad inicial.

Después de llevar a cabo la operación de espesamiento, el catalizador de polimerización se añade a la mezcla y el conjunto es sometido a condi-



123403

ciones de polimerización. El uso de peróxidos líquidos en lugar de peróxidos sólidos es ventajoso después de espesar la mezcla de resina puesto que es difícil conseguir que los peróxidos sólidos se disuelvan con suficiente rapidez. Los peróxidos de los ácidos del aceite de coco, peróxido de butilo terciario y el anacardiol son líquidos adecuados.

Mediante el uso de este procedimiento, el periodo de inducción se acorta desde aproximadamente  $\frac{1}{2}$  a  $\frac{1}{3}$  del tiempo que se requiere cuando no se usa el procedimiento de espesamiento. Se obtienen aun mayores reducciones con algunas mezclas.

Al espesar mezclas de resina reactiva y disolvente reactivo que contienen más del 30% aproximadamente del disolvente, el aumento de la viscosidad es tan repentino que puede ser algo difícil controlarlo. Por lo tanto, si se desea espesar una mezcla de resina y disolvente que contiene más del 30% de disolvente, se usa un procedimiento alternativo. Con este método se espesa primero una mezcla que contiene solamente 30% de disolvente. Entonces se añade una pequeña parte de disolvente adicional suficiente para hacer que la concentración del disolvente sea del 40% y entonces se espesa esto. Si se desea aun más disolvente, se añade otra pequeña parte de disolvente y se repite el proceso de espesamiento. Este procedimiento se repite hasta que se obtiene la concentración deseada.



# 223403

## ADICIÓN DE INHIBIDORES

Una de las dificultades en el uso de las composiciones anteriormente descritas es que no son susceptibles de almacenamiento en forma de mezcla porque la polimerización tendrá lugar usualmente con la temperatura ambiente dentro de un tiempo relativamente corto. Además, cuando se desea curar las composiciones muy rápidamente bajo calor y presión, la reacción se hace a veces tan vigorosa que no puede controlarse. A fin de superar estas dificultades, se ha encontrado aconsejable incorporar una pequeña proporción de inhibidor de polimerización en la mezcla de resina y disolvente reactivo. Cuando se desea usar esta mezcla, se añade un pequeño porcentaje de catalizador de polimerización, suficiente para vencer el efecto del inhibidor lo mismo que para favorecer la polimerización. Mediante el control cuidadoso de las concentraciones del inhibidor y del catalizador puede obtenerse un producto uniforme con buena velocidad de reacción. Al someter a condiciones de polimerización, tales como calor, luz o una combinación de los mismos, con o sin presión, se produce una resina indecible insoluble que tiene muchas más características deseables que la resina producida por la polimerización de mezclas que no contienen el inhibidor de polimerización, tales como, por ejemplo la falta de fracturas.



223403

Inhibidores de polimerización adecuados para esta reacción son los fenoles, especialmente los fenoles polivalentes y aminas aromáticas. Ejemplos específicos de este grupo de inhibidores son hidrogena-  
5 na, pascercinol, tanino, sinalifa beta metil p-tolilidiamina y resinas fenólicas.

Los ejemplos más preferidos de inhibidores son benzaldehído y ácido L-ascorbico.

La concentración del inhibidor es con preferencia baja y hemos 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.

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

Ejemplo 17

Se hicieron resinas de las composiciones si-



223403

guientes por esterificación durante la misma duración de tiempo a 170°C.

	Ingredientes	Resina 1	Resina 2
	Anhidrido málico	49	49
5	Glicol de etileno	41	41
	Benzalohido	-	5

La resina 2 era ligeramente más amarilla pero tenía una viscosidad menor que la resina 1.

10 Estas resinas se mezclaron con partes iguales de maleato de dialilo. La viscosidad de las soluciones de maleato de dialilo de la resina 1 y resina 2 eran de 4'0 poises y 3'0 poises, respectivamente. Cada una de estas soluciones se gelificó cuando se trataron con 0,2% de peróxido de benzoilo y se sometieron a calor, aun cuando la resina 2 contenía un inhibidor de polimerización, mientras que la Resina 1 no contenía un inhibidor.

#### LAS RESINAS REACTIVAS Y SU PREPARACION

20 Las resinas reactivas adecuadas para su polimerización con disolventes reactivos de acuerdo con nuestro invento, son las que se producen por la esterificación de un ácido orgánico alfa, beta insaturado con un alcohol polivalente.

25 Los alcoholes polivalentes preferidos son aquellos que contienen solamente grupos hidroxilos primarios, puesto que la presencia de grupos hidroxilos secundarios puede hacer difícil obtener la



223403

esterificación rápida. Los glicoles son generalmente preferidos. Si se desean resinas incoloras, es preferible emplear glicoles que no tengan puentes de origen en su estructura, puesto que la presencia de enlaces de origen 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 origen, puede producirse resinas transparentes incoloras. Por otra parte, pueden ser deseables puentes de origen, si la resina va a usarse para recubrir ya que dan lugar a que se sequen más rápidamente las películas.

La elección particular de glicol u otro alcohol polivalente usado para preparar la resina, se dirige principalmente por las propiedades físicas deseadas de los productos intermedios y finales de polimerización, especialmente dureza, resistencia al impacto, distorsibilidad, índice de refracción, adherencia, relaciones de compatibilidad, incluyendo también resistencia a los disolventes, agua, álcalis, 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 y crotonico aunque podían sustituirse por otros ácidos similares tales como ácido mesaconico, ácido acetonico y ácidos maléicos halogenados tales como ácido



223403

5 cloro maléico, y cualquiera de los anteriores podría sustituirse en parte por los ácidos acrílico, acrílico de beta-benzocilo, metacrílico  $\Delta$  ciclohexano carbóxilico cinnámico y crotonico. Evidentemente pueden usarse varias mezclas de estos ácidos donde convenga.

10 Las resinas reactivas pueden modificarse con otras sustancias que se usan en resinas alquídicas, es decir alcoholes monovalentes, ácidos monobásicos o ácidos dibásicos, por ejemplo ácido fólico y ácido sebácico, que no contienen grupos polimerizables reactivos con respecto a sustancias orgánicas que contienen grupos alilo. Estos agentes modificantes se usan generalmente como diluyentes o plastificantes, combinados químicamente en la resina.

15 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. Ejemplos de estos son glicerol y pentaeritrita. Los alcoholes polivalentes que contienen 20 más de dos grupos hidroxilo reaccionan muy fácilmente con los ácidos orgánicos alfa, beta insaturados. Por consiguiente puede ser preferible usar algún alcohol monovalente en unión con los alcoholes que contienen más de dos grupos hidroxilo o también puede usarse algún ácido monobásico.

25 Es también posible introducir inicialmente en la estructura de la resina un cierto número de



- 8 A

223403

grupos del tipo  $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2-$ . Una manera de lograr esto, por ejemplo, es por la esterificación directa de un alcohol no saturado que contenga un grupo  $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2-$ . Ejemplos de dichos alcoholes son alcoholes alílico y metálico.

Aunque las resinas reactivas pueden modificarse de la misma manera general que otras resinas líquidas, es preferible tener al menos 20% de alcohol polivalente en la resina reactiva y por lo menos 25% de ácido polibásico en dicha resina reactiva. Si se usa un alcohol monovalente o ácido dibásico que no contenga grupos polimerizablemente activos con respecto a sustancias orgánicas que contienen los grupos  $\text{SH}_2:\text{CHCH}_2-$ , la proporción de dichas sustancias dependerá de las propiedades requeridas de la mezcla polimerizada de disolvente reactivo y resina reactiva. Mediante el uso de una proporción relativamente alta de un ácido dibásico polimerizablemente activo, por ejemplo maleico, en la resina reactiva, se produce un polímero duro y tenaz, después de la reacción subsiguiente de la citada resina reactiva con un disolvente reactivo. Por otra parte, si se obtiene la resina reactiva con una proporción relativamente pequeña de un ácido dibásico polimerizablemente activo y de una proporción relativamente grande de ácidos que no contienen grupos polimerizablemente activos con respecto a sustancias orgánicas que contienen grupos  $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2-$ , resulta una



223403

resina más blanda y más elástica al polimerizarse con un disolvente reactivo. Se produce el mismo efecto por la introducción de otros ingredientes inactivos. Variando los ingredientes y las proporciones de los ingredientes  
5 pueden obtenerse resinas que poseen propiedades deseables para casi cualquier uso determinado.

Si fuese deseable introducir grupos alcohólicos inferiores en la resina puede hacerse esto usando ésteres málicos de alcoholes monovalentes, por ejemplo  
10 maleato etílico. El éster de alcohol se unirá entonces con la resina por polimerización. Esto no podía lograrse con el tipo de ésteres alquílicos saturados, por ejemplo de ácido itálico de alcoholes polivalentes.

Las resinas que contienen una pluralidad de grupos reactivos 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 ausencia de esta sustancia, especialmente cuando se requieren resinas  
15 incoloras. La exclusión de oxígeno y catalizadores polimerizantes es deseable durante la preparación de la resina y también debe evitarse con preferencia la presencia de oxígeno disuelto en los reactivos originales. Además, deberían quitarse el polvo y partículas  
20 extraños que puedan recoger los reactivos especialmente si se desean resinas incoloras. Una manera como pueden quitarse los gases disueltos y otras impurezas  
25



223403

entradas es por la destilación de los ingredientes en la cámara de reacción en ausencia de 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 aun no han reaccionado. Al evaporarse el vapor de agua, el dióxido de carbono usado u otro gas inerte se adaptará particularmente para hacer resinas incoloras de alta calidad puesto que habrá quitado impurezas reactivas residuales tales como oxígeno en su paso por la primera carga de reactivos de resina.

El efecto de la luz no es tan importante si los reactivos están purificados y se lleva a cabo la reacción en una atmósfera inerte como se ha descrito arriba. Sin embargo, como precaución adicional la esterilización puede conducirse en la oscuridad. Es también concebible evitar recalentamiento local y se disminuye la decoloración si se conduce la reacción



223403

por debajo de una temperatura ambiente de unos 200° C. Para evitar sobrecalentamiento, 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 parte por peso:

Ejemplo 18

Se hicieron reaccionar 90 partes de anhídrido maleico recién destilado con alrededor de 10% en exceso de proporciones equimoleculares de glicol de etileno recién destilado (60 partes) a 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 cubriendo con él de esta manera la superficie de los reactivos. Después de ocho o doce horas, se produce una resina transparente incolora con un índice ácido de 35-50.

Ejemplo 19

Glicol de dietileno (106 partes) y anhídrido maleico (90 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 se introducía gas de óxido de carbono sobre la superficie de la resina para oxidarla.



223403

el aire y quitar el agua que se formó en la esterificación. Se llevó a cabo la reacción a 170°C durante un periodo de ocho a doce horas produciendo una resina de índice ácido de 35-50.

5

Ejemplo 20

Se mezclaron 1200 partes de anhídrido maleico con 1023 partes de glicol alfa propilénico (equivalente a un mol, de cada uno, más aproximadamente 10% del glicol). Se calentó la mezcla con agitación en una atmósfera inerte a 150-165°C. Después de unas 10 cuatro horas, la resina se volvió opaca al enfriarse. Después de calentar por once horas, se obtiene una resina que es algo quebradiza a la temperatura ambiente y el índice ácido está entre 35-50.

15

PREPARACION DE RESINA REACTIVA AMORFOSA BLANCA

Puesto que la viscosidad de la resina se hace frecuentemente muy alta si se lleva a cabo la esterificación a un índice ácido bajo, puede ser deseable producir la resina bajo condiciones azeotrópicas. 20 Por lo tanto se conduce la esterificación en un disolvente orgánico que disuelva los reactivos así como la resina resultante y el cual sea con preferencia virtualmente insoluble en agua. Ejemplos de estos 25 son: benceno, tolueno, xileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, dicloruro de etileno, dicloruro de propileno, tricloruros de etileno y propileno, dicloruro y tricloruro de butileno y también disolventes



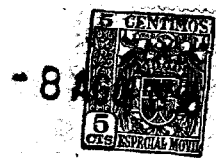
- 8 A

223403

de mayor punto de ebullición tales como cresol y metil ciclohexanona aunque algunos de estos pueden tender a oscurecer la resina. La mezcla se somete a un refrijo 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 Ejemplos 15-20. Las temperaturas aconsejadas están 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 disolventes. La gama de concentraciones preferidas para el disolvente inerte es desde el 25% aproximadamente a alrededor del 50%. Es usualmente necesario un catalizador de esterificación porque se emplea una temperatura comparativamente baja. Ejemplos de estos son ácido timol sulfónico, ácido d-canfor sulfónico, y ácido p-tolueno sulfónico. Evidentemente podrían usarse otros catalizadores conocidos de esterificación. Una resina que tenga cualquier índice ácido determinado, si esta hecha azeotropicamente, tendrá generalmente una viscosidad inferior que una del índice ácido correspondiente, no hecha azeotropicamente.

Ejemplo 21

Se mezclaron en una cámara de reacción 90



-8-

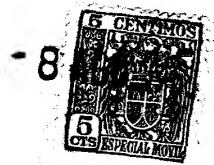
223403

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 3 partes de ácido  $\alpha$ -canfor sulfónico. Se  
 5 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 separase del reflujó. Se pro-  
 10 dujo una resina amarilla clara con un índice ácido  
 de alrededor de 19'8 después de expulsar los ingre-  
 dientes volátiles incluyendo el dicloruro de etileno.

se obtuvieron resultados semejantes usando  
 vinil sulfónico y aproximadamente las mismas propor-  
 15 ciones excepto que solamente se usaron 140 partes de  
 dicloruro de etileno. Se obtuvo una resina de índice  
 ácido de 11,3.

Las resinas preparadas en la manera arriba  
 ilustrada son meramente ejemplos de las resinas reac-  
 20 tivas que consideramos usar para reacción con un di-  
 solvente reactivo en la práctica del invento. Otras  
 resinas de tipo similar pueden prepararse de una ma-  
 nera semejante.

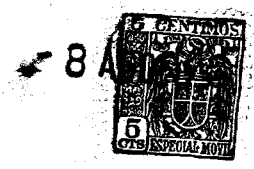
Entre estas resinas están las siguientes que  
 25 hemos usado en lugar de las mencionadas de arriba:  
 maleato de glicol de alfepropileno, maleatos de gli-  
 col de polietileno (por ejemplo maleato de glicol



223403

de hexetileno), maleatos de glicol de polimetileno (por ejemplo maleato de glicol de decametileno), maleato de octadecandiol, los esteres maleicos: de 2,2 - dimetil propanodiol -1, 3, de 1, 3 butandiol, de 1,2 propanodiol, y de 2 etil-2 butil butanodiol-1,3, undecilenoato de maleato de glicol, cloromaleato de glicol de undecileno, maleato de terpeno de glicol de trietileno.

Cuando una resina se trata con un disolvente reactivo, el disolvente puede o no disolver la resina de ún sea la interacción química del disolvente y de la resina. Si la resina es incompatible en este disolvente reactivo, la acción química del tipo descrito no puede ocurrir porque no se ha establecido compatibilidad. En estas condiciones puede introducirse otro disolvente como constituyente adicional. Si este segundo disolvente es inerte no toma parte en la reacción, pero se escoge de modo que el disolvente reactivo y la resina sean solubles produciendo un sistema homogéneo de disolvente reactivo, disolvente inerte y resina. Este invento se refiere a las combinaciones de resina reactiva y disolvente reactivo compatibles. Dichas combinaciones pueden obtenerse por el uso de disolventes inertes de mezcla donde se requieran, aunque se prefiere el uso solamente de disolventes reactivos.



223403

Los términos compatible y homogéneos, como se usan en esta memoria descriptiva se intenta que indiquen un sistema, cuyos constituyentes estén distribuidos uniformemente por toda la masa, y cuando se aplican a soluciones, para que indiquen que estas pueden ser soluciones verdaderas o coloidales siempre que sean sustancialmente estables.

Quando una resina y un disolvente sufren una reacción química, ocurren ciertas posibilidades. La resina y el disolvente reactivo pueden combinarse de tal modo que conduzcan a la formación de una entidad resinosa coloidal y el producto final es transparente, como de vidrio, y homogéneo. Alternativamente, la resina y el disolvente pueden reaccionar entre sí de tal modo que den entidades coloidales en las que resultan grados variables de opacidad o colores coloidales. El producto final de estas condiciones puede ser parcialmente translúcido u opaco.

Se obtiene la composición de la resina final disolviendo una resina que contiene grupos ( $>C = C - C = C$ ) en un disolvente reactivo que contiene 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 infusible.

Ordinariamente, cuando se disuelve una resi-



223403

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

Mediante el uso de una pequeña cantidad de resina alquídica reactiva disuelta en una gran cantidad de disolvente reactivo, la composición final contienen no solamente los grupos enteros 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.

15 Mediante el uso de una pequeña cantidad de resina y una gran cantidad de disolvente reactivo, la resina compuesta ya no es soluble en aquellos disolventes inertes en los que se disolvería el disolvente resinificado reactivo. Bajo exposición larga al disolvente  
20 inerte, la resina compuesta tenderá a embecer una cierta cantidad de disolvente inerte pero no posee la solubilidad del disolvente reactivo cuando se resinifica solo. Esta propiedad es una ventaja clara puesto que el contorno físico de un objeto hecho de  
25 la resina polimerizada no se pierde por disolución.

La composición del punto de ablandamiento del disolvente reactivo resinificado solo y del punto

- 8 AGO



223403

de ablandamiento de la resina, con esta fórmula por la acción mutua entre la resina y el disolvente respectivo, muestra que el punto de ablandamiento del ultimo es más alto que el de la segunda. El punto de ablandamiento puede variarse muy notablemente de-  
pendiendo de la proporción de la resina usada en la composición.

En general el punto de ablandamiento de resina 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, el efecto se nota mucho. Un punto de ablandamiento, cuando es demasiado alto, por otra parte, es como resultado una composición que no se ablandará suficientemente en un molde.

Aproximadamente existen tres tipos de composiciones con respecto a la proporción de resina a 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. La segunda composición, cuando está curada completamente, no posee punto de ablandamiento. La primera y tercera variaciones de compo-



223403

sición, cuando están curadas, pueden, a temperatura y presión altas, hacerse fluir ligeramente.

La composición obtenida a partir de cantidades sustanciales de ambos, el disolvente y la resina en el estado curado, puede ser trabajada a máquina, 5 torneada, esmerilada y pulimentada y usada en general como una composición para torneado. La ausencia de 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 10 y deje goma en las herramientas. Además, si se desea, puede obtenerse dicha composición en grandes bloques.

A fin de usar la composición para moldeo es necesario evitar que la composición se cure demasiado 15 rápidamente. Durante el cambio de resina líquida a resina dura, existen varias fases de dureza e interrumpiendo la reacción en un punto definido, puede colocarse el material en un molde y endurecerse bajo el calor y presión.

Una manera de lograr esto es polimerizando 20 la resina y el disolvente sin catalizadores hasta que el material deje de ser fluido pero no esté aun completamente curado. Moldando este material parcialmente polimerizado, se obtiene una composición de 25 moldeo a la que pueden entonces darsele forma bajo calor y presión.



223403

Ejemplo 22

Se mezcló una mezcla de unas 40 partes en peso de ftalato de dialilo y unas 60 partes en peso de resina de maleato de glicol de etileno (índice ácido 13) con 0,2% de peróxido de benzilo. Esto se polimerizaría ordinariamente en cinco a seis minutos a 90°C. La mezcla fué previamente calentada durante dos minutos a 90°C y vertida en el molde, la presión se hizo subir a 140 kgs. por cm<sup>2</sup>, y se bajó luego a 70 kgs por cm<sup>2</sup>. Se abrió el molde después de ocho minutos para producir un disco duro transparente.

Alternativamente la combinación de resina reactiva y disolvente reactivo puede mezclarse con una más de las varias cargas, por ejemplo harina de madera, fibra de madera, polvo de papel, resina, arcilla, lana de vidrio, mica, polvo de granito, copo de seda, copo de algodón, lana de acero, carbón, 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 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 sin ninguna carga. En este caso, sin embargo, la reacción se hace muy exotérmica pero puede controlarse esto convenientemente por la adición de un inhibidor adecuado de la polimerización.



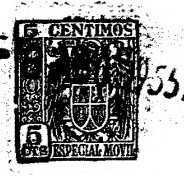
223403

La proporción de disolvente reactivo a 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 otras propiedades físicas, por ejemplo transmisión de luz, resistencia a los arañazos, dureza para sellarse y resistencia al arco. Mediante una selección juiciosa de la proporción del disolvente reactivo a la resina reactiva, puede fabricarse una composición que se adapte mejor a estas necesidades variables de la industria..

Dado que la composición de resina reactiva y disolvente reactivo es inicialmente muy líquida, puede usarse para impregnar varios objetos porosos o emplearse como composición de recubrimiento.

Los métodos por los cuales pueden combinarse el disolvente reactivo y la resina con varios pueden usarse calor, luz o catalizadores, o combinaciones de estos, o una combinación de calor y presión.

Durante la transformación de la resina blanda, líquida en una estructura dura rígida, ocurren varias 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 en un gel; y tercero, el



223403

endurecimiento del gel. Durante la transformación del sol a gel, ocurre una reacción exotérmica que puede ser muy violenta si no está controlada, además, el gel tiene una conductividad térmica relativamente baja lo que da como resultado 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 circunstancias en el endurecimiento de la composición, particularmente en la colada o moldeo de bloques grandes.

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



223403

resina y disolvente reactivo con o sin inhibidores produce un aumento muy gradual en la viscosidad que 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 su período 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 específicamente la reacción de la mezcla de resina reactiva y disolvente reactivo en el estado líquido, no excluímos la reacción de la resina con el disolvente, estando el último en el estado de vapor.

La composición de disolvente reactivo y resina alquídica reactiva es originalmente una composición líquida y por tratamiento adecuado a una temperatura relativamente baja puede convertirse en una masa dura. Esta amplia diferencia de propiedades permite que pueda usarse la composición en una variedad de maneras diferentes. En la forma líquida, puede usarse como adhesivo, agente impregnador o como recubrimiento de superficie. Puesto que el endurecimiento no depende de la evaporación, puede aplicarse el líquido a



223403

Las superficies que se desee, combinándose el disolvente y la resina in situ para formar un adhesivo homogéneo. Dicho adhesivo puede usarse para unir diversas sustancias, madera, metal, vidrio, caucho y otras composiciones resinosas tales como productos de condensación fenólicos o de urea. Como composición de superficie en forma líquida, pueden añadirse agentes blandureros, aceites o aceites de celulosa lo mismo que resinas naturales o artificiales y llevarse al caso el endurecimiento por medio de catalizadores tales como sales de cobalto, sustancias que liberen oxígeno, o podría llevarse al caso el endurecimiento con luz. Luestró que estas composiciones se secan desde el fondo más bien que desde la superficie, la última frecuentemente permanece pegajosa durante un período de tiempo relativamente largo. A fin de vencer esto, se añaden ácidos grasos de aceites secantes, por ejemplo ácidos grasos de aceite de linaza, a la mezcla de esterificación al hacer la resina reactiva original, y esto hará la vez 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.

La composición resinoso líquida, puede además colarse o moldearse y después de su endurecimiento



223400

puede aislarse como producto acabado o puede cortarse, tomarse y pulimentarse formando el producto deseado acabado, siempre que la superficie del molde este altamente pulimentada, la sustancia resinosa  
5 adquiere un acabado liso transparente del molde. Las composiciones que así se obtienen, por ser insolubles, no son atacadas fácilmente por disolventes y, por ser insusceptibles, pueden trabajarse con herramientas ordinarias para el trabajo de la madera o metal. La masa artificial puede cortarse, tomarse,  
10 pulimentarse, y esmerilarse sin que haya ablandamiento ni formación de vetas en la superficie.

Así también pueden mezclarse estas resinas naturales o resinas sintéticas con las resinas de este invento a fin de obtener productos adecuados para fines particulares. Ejemplos de estos son, como laaca, aceites y éteres de colofonia, resinas de urea, resinas fenólicas, resinas alquídicas y goma de castor. También pueden mezclarse las resinas del  
15 invento con caucho o productos sintéticos parecidos al caucho, si se desea.

Como que muchas de estas resinas son originalmente transparentes e incoloras, pueden colorearse con tintes adecuados en una amplia variedad de tonalidades transparentes óscureas al gusto. Un  
25 ejemplo de un tinte adecuado es el azul IV. Pueden obtenerse tonalidades más oscuras, si se desea, por ejemplo con nigrosina.



223403

Muchas de las propiedades ventajosas de la resina que resulta de la polimerización de mezclas que contienen disolventes reactivos y resinas reactivas son evidentes de la descripción anterior. Van a detallarse ahora varias ventajas importantes.

En las operaciones de moldeo y colada, la cura tiene lugar muy rápidamente en presencia o ausencia de aire. Esto es de gran importancia para curar bloques grandes. Otras resinas alquídicas requieren un tiempo mucho mayor para curar en bloques grandes, es decir muchos meses, mientras que las combinaciones de disolvente reactivo y resina reactiva necesitan como máximo solamente unos pocos días.

Otra ventaja importante es el hecho que el disolvente se combina con la resina no dejando disolventes residuales no ocasionando problemas en relación con la separación del disolvente.

Una de las ventajas más notables de estas resinas es el rápido tiempo de cura lo que hace que queden disponibles para moldear por inyección, moldeo o chorro, o colado por extrusión.

Las piezas coladas que con polímeros de sustancias tales como metacrilato de metilo, por ejemplo, contienen frecuentemente burbujas que están ocluidas en la parte inferior de la pieza colada. Puesto que el presente invento está dirigido a sistemas en los que la polimerización avanza desde el fondo a la parte superior, no se ocluyen burbujas en las piezas coladas.



223403

Existen ventajas similares en las operaciones de electrificado, tales como la falta de electrificado de la páticula, debido a la pérdida de carga entre co-  
5 tividad y la co-difusión entre el tubo vacio y la redina. Además, la composición de las capas de punto no hay ventajas al inconveniente, y no se requiere agua. Un procedimiento transparente libre de ventajas, im-  
10 plemente, se obtiene por lo tanto más fácilmente con las combinaciones de disolventes relativo y redina relativa que con otras composiciones de procedimiento. Este que no hay que eliminar el solvente y punto que no se necesita aire para crear las composiciones, pueden aplicarse capas relativamente gruesas en una operación.

15 Se comprenderá que el invento no queda limitado, salvo por las reivindicaciones siguientes:

- X C O A -

25 Los puntos de invención propia, no nueva, pero no obsoletos, practicados, ni divulgados en el mundo, que se presentan para que sean objeto de esta inven-



223403

te de introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

- 1.- Mejoras introducidas en la preparación de mezclas resinosas polimerizables estables, caracterizadas por el hecho de que las mismas comprenden en esencia una resina obtenida por la esterificación de un ácido orgánico ácido, esta insaturado con un alcohol polivalente, una sustancia orgánica que contiene por lo menos un grupo alilo polimerizablemente reactivo  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ , y un inhibidor de la polimerización.
- 2.- Mejoras según se reivindican en el punto 1, caracterizadas por el hecho de que la sustancia orgánica es un éster de alilo y la resina es un poliéster de ácido maleico de un glicol.
- 3.- Mejoras según se reivindican en el punto 1 o 2, caracterizadas por el hecho de que la sustancia orgánica es maleato de dialilo y la resina, una resina de maleato de glicol de etileno.
- 4.- Mejoras según se reivindican en los puntos 1 o 2, caracterizadas por el hecho que se incluyen aceites de aceites secantes.
- 5.- Mejoras según se reivindican en los puntos 1 o 2, caracterizadas por el hecho que la sustancia orgánica es ftalato de dialilo y la resina, una resina de maleato de glicol de etileno.
- 6.- Mejoras según se reivindican en cualquiera de los puntos 1 o 2 caracterizadas por el hecho que la resina reactiva está modificada con uno o más alcoholes monovalentes, aceites monocarboalílicos, aceites pe-



223403

licas boricilico/olífaticos saturados o acidos poliacar-  
bonílicos orgánicos.

7.- Mejoras introducidas en la preparación de  
composiciones resinosas, caracterizadas porque compren-  
5 den la mezcla según se reivindica en cualquiera de los  
puntos 1 a 6 en estado coloidal.

8.- Mejoras según se reivindican en el punto  
7, caracterizadas por el hecho que la composición se  
obtiene calentando la mezcla según cualquiera de los  
10 puntos 1 a 6 a una temperatura de de 70° - 110° C,  
preferentemente alrededor de 90°C. para aumentar la  
viscosidad, siendo entonces añadido el catalizador  
de polimerización y sometida la mezcla a polimeriza-  
ción.

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

tal y como se ha descrito en la memoria que an-  
tecede y para los fines que se han especificado.

20 Esta memoria consta de cuarenta y seis hojas  
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 8 AGO. 1956

E. A.

Alberto de Elzabura