



255539

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a una solicitud de patente de invención por veinte años, para España y sus Posesiones, por UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER EL DESPRENDIMIENTO INMEDIATO, DE UNA RESINA DE FRAGUADO TERMICO, DEL CONTACTO CON SUPERFICIES METALICAS a favor de la razón social FOOD MACHINERY AND CHEMICAL Co., de nacionalidad estadounidense, residente en Nueva York (Estados Unidos) 161 East 42nd Street.

La presente invención se refiere a un procedimiento para obtener el desprendimiento inmediato de una resina de fraguado térmico, de su contacto con superficies metálicas, y por extensión, a nuevos compuestos resinosos, en especial a compuestos de resina de ftalato alílico, en aplicaciones de moldeo y laminado, recayendo el procedimiento en el perfeccionamiento de las condiciones de curado de estos compuestos y a las propiedades de los mismos, una vez curados.

Es bien sabido que los ftalatos alílicos pueden polimerizarse para formar resinas dotadas de excelentes pro-

255539



15

20

25

30

25

40

propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas. Al hacerle así, los ftalatos alílicos se formulan convenientemente como compuestos "prepolimeros" que son sólidos termoplásticos parcialmente polimerizados, de un peso molecular relativamente bajo, caracterizados por la insaturación residual, y de esta forma, capaces de cura posterior para las resinas de fraguado térmico. Entre otras ventajas que acompañan al uso de los polímeros de ftalato alílico en la composición de fórmulas, se encuentra la de que, en aplicaciones tales como el moldeado, el fundido y el laminado, el prepolimero no se encuentra sujeto a una contracción apreciable en la cura final, manteniéndose así la forma y la superficie del artículo fabricado. Los ftalatos polialílicos tienden también a adherirse fuertemente a las superficies metálicas, siendo esto una propiedad muy apreciada en aplicaciones tales como la alfarería de componentes eléctricos.

Sin embargo, las ventajas anteriores de la no-contracción y adhesión, inherentes a la resina, van acompañadas de la desventaja práctica de que la resina también se adhiere fuertemente al molde u horna en que experimenta el curado. Es necesario obtener un medio para que se desprenda fácilmente de las superficies metálicas o del producto moldeado y laminado, sin perjudicar la superficie de la resina.

Se sabe que muchos tipos de sustancias, llamadas de desprendimiento de molde o agentes de separación, pueden utilizarse para facilitar la separación de resinas curadas, de las superficies metálicas de los moldes en que se preparan. Estos agentes que motivan el desprendimiento, se utilizan en una o dos formas, según la resina de que se trate y los problemas particulares encontrados. El agente que da origen al desprendimiento puede, bien incorporarse directa-

25 55 39



45

50

55

60

65

70

mente dentro de la formulación plástica, como un agente de desprendimiento interno, o bien utilizarse exteriormente en forma de un revestimiento para las superficies metálicas del molde u horma. Se prefieren generalmente los agentes de desprendimiento interno, desde que se elimina la fase de revestimiento del molde. A través del uso de un agente de desprendimiento efectivo, las proporciones han aumentado, habiéndose obtenido superficies resinosas lisas. Se ha utilizado una gran variedad de substancias, tales como ceras, aceites, grasas, jabones, ácidos grasos, alcoholes y ésteres, en la citada calidad de agentes de desprendimiento, aplicados a una gran variedad de resinas. Estos agentes de desprendimiento son altamente específicos en su aplicación. De esta forma se prefieren los ácidos grasos, sus sales y ésteres para utilizarlos con cloruro de polivinilo, recomendándose ciertos ésteres grasos para las resinas epoxi, otros para poliestireno, etc. No existe ningún agente universal de desprendimiento de molde, dándose el caso de que algunos agentes que resultan completamente efectivos aplicados a algunas resinas, virtualmente son infructuosos cuando se les aplica a otras. Hasta el momento actual no ha resultado de utilidad agente alguno para el desprendimiento interno, al utilizarlo con resinas de ftalato dialílico; en realidad muchos agentes de desprendimiento comunmente utilizados, de hecho, han reforzado la adhesión entre la resina y el molde, o han prolongado el ciclo de cura de la resina.

De acuerdo con la presente invención, se prepara un compuesto termoplástico nuevo, de rápido curado, para una resina de fraguado térmico que no se adhiere a los moldes u hormas, por medio de un ácido graso que se añade a un compuesto de moldado o laminado, en el que la resina es

255539



parcialmente un éster dialílico polimerizado o un ácido ftálico.

75

Los ácidos que se prefieren son los que contienen de 9 á 18 átomos de carbono. La cantidad que se prefiere, de ácido, es 0.5 á 5.0 % basado en el peso del ftalato dialílico de la composición.

80

Al agregar ácido graso al ftalato dialílico parcialmente polimerizado, no solamente se produce un desprendimiento rápido de la resina curada, de los moldes y de otras superficies metálicas con las que tuviere contacto en las fases de curado, sino que también se origina un curado más rápido, así como unas propiedades mecánicas perfeccionadas en el producto curado. Además, los ácidos grasos, reducen la viscosidad en la formación del ftalato dialílico parcialmente polimerizado. De esta forma se facilita el rápido y completo llenado de los moldes, originando una cesión mejor de calor.

85

90

Los compuestos poliméricos de ftalato dialílico utilizados en esta invención, pueden derivarse de los ácidos orto-, is-- y tereftálicos, así como de los derivados hidrogenados de los mismos. Los grupos de esterificación pueden ser alilo, metalilo y mezclas de los mismos. Los polímeros de ftalato dialílico pueden modificarse mediante la copolimerización con otros compuestos de alililo o vinilo, para preparar productos dotados de propiedades específicas. Estos ftalatos alílicos se formulan con preferencia como polímeros termoplásticos conforme a lo establecido anteriormente.

95

100

Estos prepolímeros son ftalatos dialílicos relativamente lineares y parcialmente polimerizados. Se ablandan y fluyen bajo la acción del calor y de la presión, como sucede en el moldeamiento y laminación, enlazándose transver-

255539



105 salmente a una resina tri-dimensional insoluble, de fragua-  
do térmico, durante el proceso de curado. En forma distin-  
ta, otras muchas resinas de fraguado térmico experimentan  
una polimerización de tipo vinilo, en presencia de un cata-  
lizador de peróxido.

110 Estos polímeros pueden prepararse por procedimientos  
de sobra conocidos; el ftalato dialílico se polimeriza se-  
metido a condiciones controladas, hasta conseguir un políme-  
ro termoplástico de un peso molecular reducido, conteniendo  
este polímero una instauración residual. Se utiliza general-  
mente un catalizador de peróxido, deteniéndose la reacción  
115 en el punto deseado, por procedimientos tales como, extin-  
guiendo los reactantes, descendiendo la temperatura o utili-  
zando una cadena final, o un agente de paso de cadena. El  
prepolímero producido es soluble en gtones de peso mole-  
cular bajo, en benceno y en acetato etílico, resultando in-  
120 soluble en el agua y en los alcoholes.

El prepolímero se formula entonces, curándose in si-  
tu hasta obtener una resina de fraguado térmico. Por ejem-  
plo, una formulación característica para utilizar en la  
presente invención, incluiría el prepolímero utilizando una  
125 cantidad pequeña de un monómero, un catalizador de peróxi-  
do, un ácido graso y cualquier agente de carga colorante,  
inhibidor o de refuerzo, u otro aditivo. El monómero puede  
ser el mismo ftalato dialílico como el prepolímero o cual-  
quier mono- ó poli-insaturado alilo o vinilo, seleccionado  
130 con el fin de que comunique propiedades particulares al  
producto. La cantidad de monómero incluido en la formula-  
ción varía algo con el procedimiento de elaboración y la  
composición que se desea del producto final. En compuestos  
de moldeamiento, por ejemplo, se utiliza habitualmente me-

255539<sup>5</sup>



135 nos del 15% de monómero, por peso de prepolímero, ya que el  
producto tiende a convertirse en viscoso a medida que aumenta  
la cantidad de monómero. Pueden incluirse cantidades ma-  
yores de monómeros, en la preparación de laminados, impreg-  
nándose dichos laminados en la solución, haciéndose de he-  
cho, en ocasiones, conveniente que el laminado no curado  
140 sea viscoso después de la evaporación del disolvente.

El agente ácido graso de desprendimiento se incorpo-  
ra directamente dentro de la solución. Pueden utilizarse  
ácidos puros o productos comerciales que contienen una mez-  
cla de ácidos. El ácido láurico comercial es, por ejemplo,  
145 una mezcla de ácidos grasos saturados con un promedio de  
una cadena de 12 átomos de carbono, conteniendo habitualmen-  
te por encima del 80% de ácido láurico puro. El ácido graso  
de coco resulta, en esta intervención, una fuente económica  
de ácido láurico, conteniendo aproximadamente la mitad del  
150 ácido láurico, y el resto, formado por otros ácidos grasos  
con un promedio de cadena de unos 12 átomos de carbono. El  
ácido se utiliza preferentemente en una cantidad de por lo  
menos el 0.5% de peso, en resina, es decir, por peso de  
155 prepolímero más monómero. Se obtienen resultados excelentes  
con una proporción de 1 al 5% de ácido. Generalmente, no hay  
ventaja en el caso de que exceda hasta el 5% por peso de re-  
sina, en la formulación.

Con objeto de lograr compatibilidad, en la formula-  
160 ción, el catalizador de peróxido es preferentemente un pe-  
roxido orgánico. Peróxidos orgánicos comunes dotados de és-  
teres de perbenzoato, peróxido de benzilo, hidroperoxido  
de tert-butilo, etc. Pueden utilizarse otros muchos, gene-  
ralmente en cantidades desde el 0.5% hasta el 5 % por peso  
de resina. En caso de que se desée, puede utilizarse un in-  
165 hibidor para evitar la cura prematura. La cura se lleva ge-

255539



170

neralmente a la práctica a unas temperaturas entre los 120° y los 180° C y a presiones sobre los 10 libras por pulgada cuadrada (psi), si bien pueden utilizarse condiciones distintas de las concernientes a esta escala. El curado es rápido, siendo inmediato el desprendimiento separándose de los moldes o de las horas de laminado.

175

La parte correspondiente a la proporción habitual de carga en la resina, en los compuestos de moldeamiento, puede variar desde menos de la mitad hasta pasar uno y media veces el peso de la resina según las propiedades que se deseen para el producto; si se desea pueden incluirse otros aditivos o agentes de refuerzo.

180

En compuestos de laminado, se disuelven en un disolvente conveniente todos estos elementos; el prepolímero, el monómero, el catalizador, el ácido y cualquier otro aditivo que se desee, tal como un tinte, un inhibidor, etc.; las láminas de carga se impregnan y el disolvente se evapora. La cura final puede realizarse conforme a los procedimientos normales de laminado.

185

Los siguientes ejemplos explican formulaciones de varios ftalatos alílicos con ácidos grasos. Estos ejemplos se ofrecen sólo para explicación, pero no tienen ningún carácter limitativo.

190

EJEMPLO I

La siguiente formulación se realizó con rodillos mezcladores:

195

	partes
Prepolímero de ortoftalato dialílico.....	95
Monómero de ortoftalato dialílico .....	5
Perbenzoato de t-butilo.....	3



255539 partes

	Acido láurico.....	2
	Carga de carbonato cálcico.....	80
200	Carga de dióxido-cálcico de titanio.....	70
	Amarillo de cromo.....	3.2

205 La composición se moldeó en un molde de síscico de 4 pulgadas. El curado se realizó en 2 minutos a 150° C a 8000 libras por pulgada cuadrada (psi). El síscico se desprendió inmediatamente del molde, con una superficie brillante y dura. El punto de distorsión de calor en el producto fué de 130° C.

210 Se preparó otro molde idéntico con fines de comparación sustituyendo el ácido láurico de la fórmula, por estearato de zinc, curándose durante 2 minutos a 150° C. La muestra se hundió en el molde después del curado y no pudo extraerse sin que experimentara perjuicio. El punto de distorsión calórico del producto fué de 80° C considerablemente inferior al de 130° C obtenido con el ácido láurico.

215 Cuando muestras idénticas a las anteriores, se curaron durante 4 minutos a 150° C la muestra de ácido láurico tuvo un punto de distorsión calórico de 154° C mientras que el estearato de zinc no solamente se hundió en el molde, sino que tuvo un punto de distorsión de calor de tan sólo 120° C. 220 De esta manera, incluso con tiempos de cura superiores, el efecto beneficioso del ácido láurico sobre la estabilidad térmica y la proporción de curado del producto, se pone de manifiesto claramente.

225  EJEMPLO II

Una solución de prepólimero de aceto-ftalato dialílico. Para aplicaciones de laminado, se preparó conforme a la siguiente formulación:

255539



Partes

230	Prepolímero de ortoftalato dialílico.....	97
	Monómero de ortoftalato dialílico.....	3
	Acido láurico.....	3
	Perbenzoato de t-butilo.....	3
	Quetona isobutílica de metilo.....	95

235            Se pasaron por esta solución unos papeles de alfa-celulosa hasta que se impregnaron. Se evaporó el disolvente, laminándose los papeles hasta conseguir un tablero resistente a la temperatura de 150°C y 350 libras por pulgada cuadrada, durante 15 minutos, en una prensa. El laminado curado se desprendió inmediatamente de las hornas; el laminado se consiguió con una superficie lisa y brillante y una gran claridad.

240

245            Con fines de establecer una comparación se preparó un laminado idéntico al anterior, pero suprimiendo el ácido láurico de la fórmula. Como un agente de desprendimiento del molde externo se utilizó en las hornas, cera de carnauba. La superficie del laminado curado se hundió en las láminas de la horna, manchándose y oscureciéndose. Esta profundización en las hornas, tan sólo se pudo eliminar utilizando una gran cantidad de cera carnauba.

250

EJEMPLO III

Un polvo de moldeo se mezcló en la siguiente forma:

	<u>partes</u>	
255	Prepolímero de isoftalato dimetalílico.....	90
	Perbenzoato de t-butilo.....	3
	Monómero de isoftalato dialílico.....	10
	Acido láurico.....	2
	Carga de sílice.....	100

255539



260 La composición se moldeó en un molde de disco de 4 pul-  
 gadas curándose durante 2 minutos a 150°C y 8000 libras por  
 pulgada cuadrada. El disco se desprendió inmediatamente del  
 molde consiguiendo una superficie fina y suave. El producto  
 tuvo un punto de distorsión calórica superior a 230°C, una  
 fuerza de flexión de 7500 libras por pulgada cuadrada, y  
 265 una fuerza de compresión de 22000 libras por pulgada cuadra-  
 da.

EJEMPLO IV

Se mezcló un polvo de moldear en la siguiente forma:

	<u>partes</u>
270 Prepolímero de ortoftalato dimetalílico.....	100
Perbenzoato de <i>t</i> -butilo.....	3
Acido láurico.....	3

275 La composición se moldeó en un disco de 4 pulgadas, cu-  
 rándose durante 12 minutos a 150°C y 8000 libras por pulga-  
 da cuadrada. El producto se desprendió inmediatamente del  
 molde, teniendo un punto de distorsión calórica de 134°C,  
 una dureza Rockwell (Escala M) de 115 y una fuerza de flexión  
 de 7100 libras por pulgada cuadrada.

EJEMPLO V

280 Se preparó la siguiente formulación:

	<u>Partes</u>
285 Prepolímero de ftalato dialílico.....	95
Monómero de ftalato dialílico.....	7
Perbenzoato de <i>tert</i> -butilo.....	5
Acido caprílico.....	5
Acetona.....	100

Se pasaron a través de esta solución unos papeles de al-  
 facelulosa a una velocidad de 5 pies por minuto, hasta que

255539



290

se impregnaron en su totalidad. Se evaporó el disolvente y los papeles se laminaron hasta obtener un núcleo de 0.75 pulgadas, como el de la madera chapeada a contrafibra, del abedul. El ciclo de laminación duró 3 minutos, a 170°C y a una presión de 200 libras por pulgada cuadrada. El laminado se desprendió inmediatamente de la prensa, obteniéndose un acabado raso suave.

295

EJEMPLO VI

Se preparó la siguiente solución:

300

	<u>partes</u>
Prepolímero de ftalato dialílico.....	95
Monómero de ftalato dialílico.....	7
Perbenzoato de tert-butilo.....	3
Acido mirístico.....	3
Acetona.....	100

305

Se pasaron a través de esta solución unos papeles decorativos terminados a máquina, a una velocidad de 5 pies por minuto hasta que se impregnaron totalmente. El disolvente se evaporó y el papel se laminó hasta obtener un chapeado a contrafibra, previamente secado, de 0.75 pulgadas. El ciclo de laminación fué de 15 minutos a 170°C y bajo una presión de 200 libras por pulgada cuadrada. El laminado se desprendió inmediatamente de la prensa, obteniéndose una superficie brillante y uniforme.

310

EJEMPLO VII

Se preparó la siguiente formulación en un tambor de acero inoxidable, equipado con un mezclador de aire enérgico:

315

	<u>partes</u>
Prepolímero de ftalato dialílico.....	95
Monómero de ftalato dialílico.....	7



255539

partes

	Perbenzoato de tert.-butilo.....	3
320	Acido mirístico.....	1.5
	Acido láubico.....	1.5
	Acetona.....	100

325 Los ácidos láurico y mirístico no resultaron completamente solubles, pero quedaron en suspensión por la acción de un calor suave.

330 Se pasaron a través de esta solución unos papeles decorativos, pasados previamente por una calandria, a una velocidad de unos 5 pies por minuto hasta que estuvieron totalmente impregnados. El disolvente se evaporó y los papeles se laminaron hasta obtener un chapado notablemente resistente, que, previamente, se había secado ligeramente. El ciclo de laminación fué de 10 minutos a 170°C bajo una presión de 200 libras por pulgada cuadrada. En esta laminación ambos lados del material nuclear quedaron cubiertos con papel, pero se aplicaron diferentes hormas; una para proporcionar un acabado brillante y la otra para dejarlo mate. Ambos lados mostraron un desprendimiento de la prensa fácil, quedando con superficies uniformes y diáfanas. La laminación se obtuvo bien conjuntada.

#### 340 EJEMPLO VIII

Se preparó la formulación siguiente en un tambor de acero inoxidable, equipado con un mezclador de aire energético y homogenizador:

		<u>partes</u>
345	Prepolímero de ftalato dialílico.....	55
	Monómero de ftalato dialílico.....	7
	Perbenzoato de tert.-butilo.....	3
	Acido palmítico.....	5
	Acetona.....	100

255539-5F



345

Esta formulación se utilizó en la misma forma que en el ejemplo 7. Ambos lados del laminado terminado mostraron un desprendimiento bueno de la prensa, así como superficies uniformes y diáfanas.

EJEMPLO IX

350

Se preparó un laminado en la forma siguiente:

Prepolímero de isoftalato dialílico.....	93	partes
Monómero de isoftalato dialílico.....	7	"
Permenzoato de t-butilo.....	2	"
Acido graso de aceite de cono.....	2	"
Querona de isobutilo metílico.....	95	"

355

Se preparó una solución con los compuestos anteriores impregnándose papeles de alfa-celulosa. El disolvente se evaporó, laminándose los papeles hasta obtener un tablero de partícula de madera a 154°C y 250 libras por pulgada cuadrada, durante 8 minutos. El laminado curado, se desprendió inmediatamente, obteniéndose una superficie brillante, diáfana y resistente.

360

EJEMPLO X

Se preparó una solución de laminado en la siguiente forma:

365

	<u>Partes</u>
Prepolímero de hexahidroftalato dialílico.....	95
Monómero de ortoftalato dialílico.....	5
Peróxido de benzilo.....	3
Acido láurico.....	1
Quetona de isobutilo metílico.....	95

370

Se impregnaron con esta solución unos papeles de alfa-celulosa. Se evaporó el disolvente y los papeles se laminaron hasta obtener un tablero de abesto ceamentoso a 140°C



25 55 39

375

y 600 libras por pulgada cuadrada durante 10 minutos. El producto se desprendió fácilmente de las normas, obteniéndose una superficie resistente a la abrasión, diáfana y fuerte.

EJEMPLO XI

380

Se mezcló la siguiente formulación por medio de rodillos mezcladores:

	<u>Partes</u>
Prepolímero de tetrahidroftalato diametalílico ...	95
Monómero de tetrahidroftalato dimetalílico.....	5
Perbenzoato de t-butilo.....	3
385 Ácido láurico.....	2
Carga de carbonato cálcico.....	50
Azul de ftalocianina.....	1

390

La composición se mezcló en un molde de disco de 4 pulgadas curándose durante 22 minutos a 150°C y 3000 libras por pulgada cuadrada. El disco se desprendió inmediatamente del molde teniendo una superficie brillante y resistente.

395

El punto de distorsión calorífico, tanto en este como en los ejemplos precedentes, se determinó de conformidad con la prueba ASTM-D-648 a 264 libras de tensión en las fibras. Las pruebas ASTM normales se utilizaron también para la medida de otras propiedades físicas comunicadas.

400

Obvia decir que esta invención es susceptible de numerosas modificaciones dentro del ámbito del descubrimiento, siendo la intención la de incluir tales variaciones dentro del citado ámbito en las reivindicaciones que siguen al presente texto descriptivo.

- - - -

NOTA - Descrito suficientemente cuanto antecede, sólo res-

255539



405

ta consignar que lo que se declara propio y nuevo del solicitante es lo contenido en las siguientes:

REIVINDICACIONES

410

1 - Un procedimiento para obtener el desprendimiento inmediato, de una resina de fraguado térmico, del contacto con superficies metálicas, durante la polimerización, caracterizado por el hecho de que la resina de fraguado térmico contiene un éster dialílico parcialmente polimerizado, de ácido ftálico y de 0.5 al 5% basado en el peso del éster, de un ácido graso dotado de 8 a 18 átomos de carbono en la cadena.

415

2 - Un procedimiento, según la reivindicación 1ª caracterizado porque el ácido graso es el ácido láurico.

420

3 - Un procedimiento según reivindicación 1ª caracterizado porque el ácido graso es un ácido caprílico.

4 - Un procedimiento, según reivindicaciones anteriores caracterizado porque el ácido graso es un ácido mirístico.

425

5 - Un procedimiento, según reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el ácido graso es un ácido palmítico.

6 - Un procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el ácido graso componente es una mezcla de ácidos grasos dotados de 8 a 18 átomos de carbono en la cadena.

430

7 - Un procedimiento, según reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el éster dialílico corresponde con el derivado del alcohol alílico.

435

8 - Un procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el éster dialílico corresponde con el derivado del alcohol metalílico.

255539.



9 - Un procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el ácido ftálico es ácido ortoftálico.

10 - Un procedimiento, según reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el ácido ftálico es ácido isoftálico.

11 - Un procedimiento, según reivindicaciones que anteceden, caracterizado porque el ácido ftálico es un ácido tetrahidroftálico.

12 - Un procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el ácido ftálico es un ácido hexahidroftálico.

13 - Un procedimiento, según reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se obtiene el desprendimiento inmediato del contacto con superficies metálicas, de una resina de fraguado térmico, formada por la polimerización posterior de un éster dialílico parcialmente polimerizado, de un ácido ftálico en contacto con las citadas superficies, caracterizándose asimismo por el hecho de que el ácido grasoso se mezcla con dicho éster parcialmente polimerizado, con anterioridad a la polimerización ulterior.

14 - UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER EL DESPRENDIMIENTO INMEDIATO, DE UNA RESINA DE FRAGUADO TÉRMICO, DEL CONTACTO CON SUPERFICIES METÁLICAS.

- - - -

Todo según queda descrito en la presente memoria, que consta de diez y seis hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara, con un total de cuatrocientas sesenta y tres líneas.

Madrid 5 febrero 1960

p.a. *Marañón*