



266985

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE COPOLIMEROS  
TERNARIOS", a favor de la firma italiana MONTECATINI,  
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica,  
domiciliada en MILANO (Italia), Largo Guido Donegani,  
nº 1-2.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un nuevo tipo de materia-  
les poliméricos insaturados que pueden emplearse como solución  
en materiales monoméricos insaturados y que, polimerizán-  
dolos ulteriormente por acción del calor y/o catalizado-  
res, pueden transformarse en productos insolubles e infusi-  
bles.

Este invento se refiere también a un método para  
preparar dichos productos.

Los productos poliméricos disueltos en monómeros  
a que se refiere este invento son sumamente convenientes



266985

- para preparar los llamados plásticos reforzados y, en particular, los materiales obtenidos por combinación de un compuesto resinoso con un refuerzo de vidrio, como por ejemplo malla de vidrio, tela de vidrio, o fibras de vidrio, cortado en los tamaños y formas más convenientes para ser impregnado con resinas líquidas.
- 5.
- El material polimérico insaturado a que se refiere este invento se obtiene copolimerizando una mezcla que comprende estireno, fumarato de dialilo y metacrilato de metilo.
- 10.
- Sabido es que el estireno es apto para copolimerizarse fácilmente con los fumaratos de dialilo, por ejemplo el fumarato de dialilo y el fumarato de dimetalilo. Sin embargo, la reacción de copolimerización es difícil de controlar y puede desembocar en una insolubilización y una gelificación prematuras de la mezcla reaccional.
- 15.
- También se sabe que, cuando la reacción de copolimerización se efectúa en un disolvente, pueden obtenerse grandes conversiones; sin embargo, en dichos casos la rapidez de polimerización se reduce hasta el punto de que el procedimiento resulta poco conveniente.
- 20.
- Además, se sabe que la reacción de copolimerización puede controlarse más cómodamente empleando agentes apropiados reguladores de la polimerización que, por lo general, por lo menos en pequeño porcentaje, se copolimerizan los monómeros empleados, como en el caso en que se emplean alcohol monomérico alílico o tetracloruro de carbono.
- 25.
- Ahora hemos descubierto -y este es el objeto del invento que aquí se expone- que haciendo reaccionar estireno con un fumarato de alilo en presencia de un
- 30.



- monómero acrílico, por ejemplo metacrilato de metilo, y calentando las mezclas a temperaturas entre 40 y 100°C, de preferencia a 70-80°C, en presencia de un catalizador peroxídico, se obtiene, con grandes conversiones, un producto fusible y soluble, constituido por un copolímero de los tres componentes monoméricos empleados (y por consiguiente también por el metacrilato de metilo); en este copolímero los enlaces dobles del fumarato de dialilo están todavía presentes, y por lo tanto el producto puede polimerizarse aún más, para dar un compuesto insoluble e infusible.
- 5.
- 10.

- El curso de la reacción de copolimerización puede vigilarse observando el aumento de viscosidad de la mezcla reaccional, y la propia reacción se detiene por enfriamiento cuando se ha alcanzado el grado de polimerización deseado.
- 15.

- El copolímero así obtenido puede separarse de la mezcla reaccional, por ejemplo mediante adición de un no-solvente para el propio copolímero, tal como el alcohol metílico o el éter de petróleo.
- 20.

Para los fines de este invento, sin embargo, no es necesario separar el copolímero producido.

- En efecto, la solución obtenida, que, según el grado de conversión alcanzado, muestra una viscosidad variable entre 500 y 20.000 centipoises, puede usarse después de añadir una nueva cantidad de catalizador peroxídico, ya sea como tal, ya sea diluido con una cantidad adicional de monómero de metacrilato metílico, para la impregnación de soportes fibrosos tales como el papel, las telas de algodón u otras telas a base de fibras textiles vegetales o sintéticas y más parti-
- 25.
- 30.



260985

cularmente de soportes a base de fibras de vidrio en forma de mechas, esteras o telas; en esencia, nuestro copolímero es más alto para impregnar los soportes fibrosos antes mencionados cuando se halla en forma de un líquido más o menos viscoso.

5.

La relación molar entre el estireno y el fumarato de dialilo puede variarse dentro de límites muy amplios, como por ejemplo desde 10 moles de estireno por 1 mol de fumarato de dialilo hasta 0,1 mol de estireno por 1 mol de fumarato de dialilo.

10.

También puede variar la cantidad empleada de metacrilato de metilo; la cantidad mínima recomendada es igual por lo menos a 10% en peso del peso total de los otros reactivos; por lo general, preferimos trabajar en presencia de un gran exceso de metacrilato de metilo, ya que cuanto mayor es la cantidad de metacrilato de metilo, tanto más fácil resulta controlar la reacción de copolimerización. Además, en este caso el polímero obtenido es rico en metacrilato de metilo y permite obtener plásticos reforzados que muestran propiedades particularmente valiosas cuando se asocian con fibras de vidrio.

15.

20.

En efecto, sabido que las asociaciones de vidrio con polímero de metacrilato de metilo se caracterizan por muy buena resistencia mecánica, resistencia a la intemperie y solidez frente al amarilleo causado por las radiaciones solares.

25.

Estas características deseables aparecen por lo tanto, en el producto a que se refiere este invento, únicamente cuando dicho producto está convenientemente enriquecido con el componente de metacrilato.

30.

5- 266985



de metilo.

5. Una ventaja de este invento consiste en el hecho de que la composición representada por el copolímero a base de estireno/fumarato de dialilo/metacrilato de metilo, en forma de una solución en los mismos monómeros, es apta para polimerizarse ulteriormente después de la adición de un catalizador adecuado, bajo calentamiento en breve tiempo y sin burbujeo durante el curado.

10. El curado del producto, por consiguiente, puede llevarse a cabo de acuerdo con las prácticas tecnológicas empleadas en el moldeo de los plásticos reforzados, particularmente empleando temperaturas variables entre 60 y 120°C y presiones variables desde una simple presión de contacto hasta unos 20-25 kg/cm<sup>2</sup>.

15. Cuando se emplean temperaturas de moldeo de 80-110°C y presiones de unos 7 kg/cm<sup>2</sup>, bastan por lo general menos de 20 minutos para obtener un buen curado del producto.

20. Para preparar los copolímeros a que se refiere este invento, el fumarato de alilo adecuado es el fumarato de dialilo y el fumarato de dimetalilo.

25. El estireno puede substituirse, totalmente o en parte, por para-derivados del estireno, tales como el p-cloro-estireno y el p-metil-estireno. El metacrilato de metilo puede sustituirse, totalmente o en parte, por otros ésteres metacrílicos o acrílicos.

30. El peróxido de acetilo, el peróxido de benzoilo, el peróxido de lauroilo y el hidroperóxido butílico terciario son catalizadores apropiados para la copolimerización. Si se desea, la reacción de copolimerización puede llevar-

266985



se a cabo en presencia de inhibidores, por ejemplo lauril-mercaptán, octil-mercaptán, éster etílico del ácido tioglicólico, etc.

5. Para lograr una buena estabilidad en el almacenaje, es preferible añadir un inhibidor de polimerización al producto obtenido de la reacción de copolimerización. Por ejemplo, la hidroquinona, el p-butil terciario-catecol y el ácido ascórbico son inhibidores adecuados.

10. El producto compuesto por el copolímero disuelto en los monómeros no reaccionados puede diluirse ulteriormente con monómeros insaturados, tales como metacrilato de metilo, estireno, acetato de vinilo, fumarato de dialilo o sus mezclas.

15. Conforme al invento aquí expuesto, es preferible diluir únicamente con metacrilato de metilo monomérico.

20. Si es necesario, la solución del copolímero en los monómeros puede rellenarse con cargas minerales, como por ejemplo carbonato cálcico, mica, harina, fósil, talco, y puede teñirse por medio de pigmentos o colorantes.

El refuerzo de vidrio puede tener la forma de una malla o estera, tela o mecha, de los tipos que corrientemente se usan para hacer los plásticos reforzados.

25. Los catalizadores adecuados para el curado del producto son a su vez los peróxidos: sumamente aptos resulta los peróxidos de benzoilo y lauroilo.

30. Un estabilizador ligero, por ejemplo el salicilato metílico o la 2-oxi-4-metoxi-benzofenona, puede introducirse en el producto de este invento constituido por el polímero disuelto en los monómeros no reaccionados.

266985



La preparación y el empleo del producto a que se refiere este invento se ilustran ulteriormente en los ejemplos que siguen.

E J E M P L O 1.

5. En un recipiente de reacción provisto de agitador, refrigerador de reflujo, termómetro y tubo para alimentar con gas inerte, se introduce 70 g de fumarato de dialilo, 180 g de estireno, 810 g de metacrilato de metilo, 8,9 g de etil-hexil-mercaptán y 9,3 g de peróxido de lauroilo.
10. Se pone en marcha el agitador y se introduce una corriente de anhídrido carbónico mientras se calienta el recipiente por medio de un baño de agua mantenida a la temperatura constante de  $80 \pm 1^{\circ} \text{C}$ .
15. Al cabo de un tiempo de reacción de unos 100 minutos, se añade a la mezcla reaccional, que se ha vuelto entretanto cada vez más viscosa, una cantidad de hidroquinona igual al 0,1% en peso, calculado a base del peso total del material bruto empleado. Se refrigera el recipiente reaccional.
20. La viscosidad del jarabe así obtenido es de unas 10-15,000 centipoises a  $20^{\circ} \text{C}$ .
25. 100 g del producto así obtenido se mezclan con éter de petróleo. El copolímero que se precipita se purifica disolviéndolo en acetona y precipitándolo de nuevo con éter de petróleo.
30. Después de secar en vacío hasta peso constante, se obtiene 52,3 g de un producto sólido.
- La fracción restante, disuelta en éter de petróleo y analizada con el espectrofotómetro, demuestra



266985

estar constituido por:

4,1 partes de estireno monómero

7,6 partes de fumarato de dialilo monómero

36 partes de metacrilato de metilo monómero.

5.

Según el análisis espectrofotométrico del producto sólido separado tal como antes se ha descrito, no están presentes homopolímeros de los componentes individuales ni pueden separarse tampoco por fraccionamiento con disolvente; por lo tanto, el análisis demuestra que

10.

el producto sólido así obtenido es un copolímero formado de estireno en un 21,6%; de fumarato de dialilo en el 13,4% y de metacrilato de metilo en el 65%.

Tales resultados corresponden a una conversión a copolímero de 73,5% del estireno monómero y 48% del fumarato de dialilo monómero.

15.

EJEMPLO 2

9 moles de metacrilato de metilo, 1 mol de fumarato de dialilo y 2 moles de estireno se hacen reaccionar, en presencia de 0,8% en peso de peróxido de benzoilo, calculado a base del peso total de los reactivos, y calentando el recipiente reaccional a temperatura de  $70 \pm 1^\circ\text{C}$ .

20.

A intervalos regulares se toman muestras de la mezcla reaccional y se determina los rendimientos de conversión precipitando el copolímero con alcohol metílico y secando en vacío el copolímero sólido así precipitado.

25.

El curso de la reacción se ilustra en la tabla que sigue:

9-206985



T A B L A I

	Tiempo de reacción (minutos)	% en peso de copo- límico respecto al peso total	Viscosidad cP
5.	30	4,5	150
	60	14	180
	90	23	200
	110	30,5	230
	130	38,2	300
10.	145	41,6	380
	160	48,8	450
	170	49,2	800
	180	53,4	1.500
	185	56	3.300
15.	195	61	8.500
	205	65	15.000
	215	68	30.000

E J E M P L O 3.

20. Se repite la preparación del ejemplo 2, pero al cabo de 185 minutos de reacción, se introduce 0,1% en peso de hidroquinona (calculado a base del peso total de los reactivos) en el recipiente reaccional, que luego se enfría a temperatura ambiente.

25. A 500 g de la solución del copolímero en los monómeros no reaccionados que se ha obtenido en la forma antes descrita, se añaden 1,2 g de 2-oxi-4-metoxi-benzofenona y 5 g de peróxido de benzoilo.



266985

Luego se vierte el producto entre dos placas de vidrio separadas en un espesor de unos 3 mm por una banda de cloruro de polivinilo.

5. Este producto, mantenido en una estufa a temperatura de 60-70°C, durante unas 2 horas, da por resultado un producto completamente polimerizado, insoluble e infusible.

La placa de polímero así obtenida muestra las características siguientes:

10.	Dureza Rockwell. escala M	85 - 90
	Resistencia al esfuerzo de flexión, en kg/cm <sup>2</sup>	850 - 900
	Módulo de elasticidad bajo el esfuerzo de flexión, kg/cm <sup>2</sup>	35,000
15.	Temperatura de distorsión bajo calor de °C	76

20. Se somete una probeta a la acción de una lámpara de luz solar durante 100 horas. El porcentaje de luz transmitido por la placa a una distancia igual a 450 metros antes y después de la exposición, es respectivamente de 87,8 y 87,7%, lo que demuestra una disminución del porcentaje de transparencia inferior a 0,1%.

EJEMPLO 4.

25. 700 partes del jarabe obtenido según el ejemplo 1 se mezclan con 300 partes de metacrilato metálico monomérico.



A la mezcla se añaden 10 g de peróxido de benzoino.

5. Dos capas de una estera de vidrio de unos 30 x 30 cm ( $450 \text{ g/m}^2$ ) del tipo que contiene un plastificante muy soluble, se impregnan, entre hojas de celofana, con unos 200 g de la resina catalizadora antes mencionada.

10. El material impregnado se coloca entre dos placas metálicas, separadas en unos 3 mm por medio de una cuerda de cáñamo; todo ello se moldea entre las placas de una prensa calentada a temperatura de  $80^\circ\text{C}$ .

Se aumenta gradualmente la presión hasta unos  $7 \text{ kg/cm}^2$ .

Al cabo de 15 minutos, se interrumpe la presión y se retira el laminado.

15. El producto, que es termofraguante, resulta suficientemente rígido a la temperatura de moldeo.

E J E M P L O 5.

20. 800 g del jarabe preparado según el ejemplo 4 se emplean para impregnar una capa de estera de vidrio de unos 80 x 50 cm, del tipo que contiene un plastificante muy soluble ( $450 \text{ g/m}^2$ ). La impregnación se lleva a cabo entre dos hojas de celofana, teniendo cuidado de eliminar las burbujas de aire.

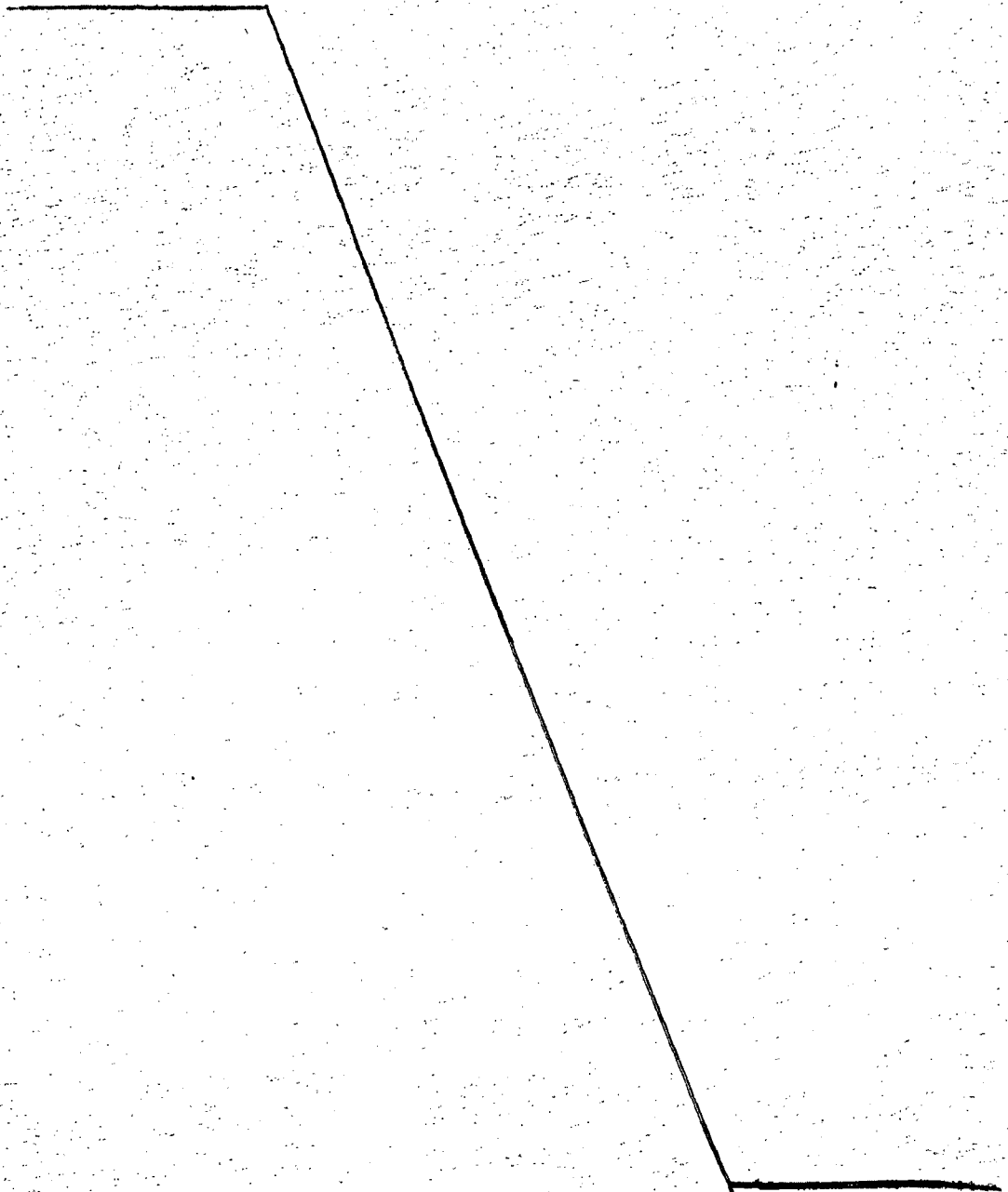
25. Se coloca el material entre dos placas onduladas y el todo se dispone bajo carga suficiente para ejercer una presión de unos  $0,02 \text{ kg/cm}^2$ .

30. El conjunto se mantiene en una estufa a temperatura de  $70^\circ\text{C}$  durante unas 2 horas. Al cabo de ese tiempo, se retira el material laminado, pues la resina impregnante está ya suficientemente polimerizada.



236985

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.





N O T A

266985

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana número 7601/60 del 29 de Abril de 1960.

5. 1. Procedimiento para la preparación de copolímeros ternarios, caracterizado por el hecho de que: 1) el monómero estireno (o sus derivados) se hace reaccionar con un fumarato de alilo monomérico en presencia de 10% en peso, por lo menos, de un monómero acrílico (de preferencia metacrilato de metilo) bajo calentamiento a temperaturas comprendidas
10. entre 40° y 100°C, y de preferencia entre 70° y 80°C, en presencia de un catalizador peroxídico y, si se desea, de un mercaptán como agente regulador de la polimerización, y 2) se detiene la reacción antes de la gelificación de la mezcla.
15. 2. Procedimiento en conformidad con lo dispuesto en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se realiza la solución de los copolímeros ternarios en los monómeros no reaccionados, añadiendo un catalizador peroxídico quedando aptos para impregnar estructuras fibrosas (de preferencia esteras, mechas y telas de fibra de vidrio)
20. y el mencionado material impregnado se calienta luego a temperaturas entre 60 y 120°C bajo presión de 0,01, a 30 kg/cm<sup>2</sup> durante un tiempo suficiente para ocasionar el curado de la resina.
25. 3. Procedimiento para la preparación de copolímeros ternarios.



266985

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de catorce hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras, acompañadas de la documentación reglamentaria.

5.

Madrid, a 28 de Abril de 1961

MONTECATINI, Società Generale per l'Industria  
Mineraria e Chimica

p.a.

JACQUESSERN MIRALLES