

323694



PATENTE DE INVENCION

=====  
Your Order Nº FA/21613

P.D. File 7100-157

**323694**

*Memoria Descriptiva*  
*sobre*

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA  
COMPOSICION RESINOSA POLIMERIZABLE".

---

*Solicitante:* ALLIED CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana,  
residente en : 61 Broadway, New York 6, NEW YORK,  
EE.UU. de A.

---

Esta invención se relaciona con la esta-  
bilización de composiciones resinosas poliésteres  
catalizadas con peróxidos.

Las composiciones resinosas poliésteres  
5. insaturadas polimerizables, tienen una amplia va-

323694  
- 2 -



- riedad de usos, por ejemplo, en la fabricación de cascos de botes, carrocerías de automóviles y láminas y paneles arquitectónicos. Tales composiciones poliésteres se preparan generalmente mediante
5. la condensación de polioles y ácidos polifuncionales conteniendo una porción por lo menos de los citados ácidos alfa, beta-insaturados. El polímero resultante lineal se disuelve ordinariamente en un compuesto monómero polimerizable, tal como estireno,
10. un derivado del mismo o un compuesto polimerizable similar olefínicamente insaturado, que tenga por lo menos un grupo  $>C=C<$ . En el curado final de la composición, el monómero enlaza transversalmente las cadenas poliésteres lineales, teniendo por resultado un copolímero termoendurecido. El curado de la composición polimerizable se efectúa ordinariamente calentando la composición en presencia de un catalizador, normalmente un compuesto peróxido, y un promotor de sal metálica orgánica. Como los
15. catalizadores peróxidos y los promotores de sales metálicas no pueden agruparse antes de su empleo sin que se produzca una resultante reacción elevadamente exotérmica, han de almacenarse separadamente.

- Las composiciones poliésteres se utilizan
25. normalmente combinando dos componentes inmediatamente antes de su empleo, tal como mezclando dos componentes en una tobera mezcladora, alimentándose simultáneamente los citados componentes desde fuentes separadas y distribuyendo la tobera mezcladora a los
30. componentes. En un método, se mezcló con la tobera

323694



1965

- una solución de la resina en estireno o monómero análogo conteniendo al promotor, con el catalizador peróxido inmediatamente antes de su uso. Como la relación promovida entre resina y catalizador era del orden de 99 a 1, el catalizador mezclado en la tobera no quedó suficientemente homogeneizado por toda la resina. Este inconveniente ha sido satisfactoriamente superando separando la resina en porciones aproximadamente iguales, conteniendo una porción al promotor y la otra porción al catalizador, mezclando seguidamente en la tobera estas dos porciones. Aunque la homogeneidad de la composición resinosa obtenida por mezclado de las dos porciones fué satisfactoria, se observó que la porción de la composición resinosa que contenía al catalizador peróxido mostraba tendencia a polimerizarse en almacenamiento. El período de tiempo comprendido entre el momento de incorporar el catalizador en la resina y la primera aparición de gel, se denomina en el arte "vida en recipiente". El período comprendido entre el completamiento de la fabricación de la resina y la polimerización incipiente del monómero sin la presencia de catalizador, se denomina en el arte "vida en almacenamiento" de la resina. La vida en almacenamiento de la resina sin catalizar es del orden de 6 meses o más, mientras que la vida en recipiente de la resina, después de que se ha añadido el catalizador peróxido, es solo del orden de varias horas. En la práctica, es ventajoso añadir el catalizador peróxido a una cantidad sustancial de resina
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.

323694-1



de una vez. Como no toda esta cantidad sustancial es fácil de emplear en cuestión de algunas horas, es deseable que la vida en recipiente de la resina sea lo más larga posible para una utilización eficiente.

5.

Esta invención proporciona un estabilizador para composiciones resinosas poliésteres, que mejora su vida en recipiente, sin ningún cambio acompañante en las otras propiedades físicas de la resina y sin extender el tiempo necesario para el enlace transversal después de que se ha añadido el promotor.

10.

La composición resinosa polimerizable de la invención consta esencialmente de (a) un poliéster que comprende el producto de la reacción de por lo menos un ácido o anhídrido dicarboxílico alfa, beta-etilénicamente insaturado y por lo menos un alcohol dihidrico, (b) un comonomero olefinicamente insaturado para el citado poliéster y (c) una cantidad estabilizadora de cupferron (amonio-nitrosifenil-hidroxilamina).

15.

20.

El poliéster insaturado (a) puede ser de cualquier tipo conocido. El ácido o anhídrido insaturado puede ser, por ejemplo, ácido maleico, ácido maleico sustituido con alquilo inferior o halógeno, un anhídrido del mismo, o ácido fumárico. El alcohol dihidrido puede ser, por ejemplo, dietilen glicol, trietilen glicol, propilen glicol o dipropilen glicol. Los poliésteres de este tipo se describen, por ejemplo, en las patentes estadounidenses números

25.

30.

323694



2.195.362 y 2.443.741.

5. El comonomero poliéster puede ser también de cualquier tipo conocido, tal como estireno, ftalato de dialilo, alfa-metil-estireno, p-metil-estireno, metacrilato metílico, cianurato de trialilo, indeno o un derivado de ellos.

10. Las composiciones resinosas polimerizables pueden contener aditivos, tales como agentes tixotropizantes, por ejemplo, sílice finamente pulverizada y/o óxido de polietileno o polipropileno, preferiblemente en una proporción inferior al 2% en peso, o pigmentos.

15. El uso de cupferron, de acuerdo con la invención, es muy ventajoso con composiciones poliésteres en las que se emplea un catalizador peróxido, tal como peróxido de metil-etil-cetona, hidroperóxido de cumeno, peroxipivalato t-butílico, peróxido bis(1-hidroxiciclohexílico), 2,5-diperbenzoato 2,5-dimetilhexánico, perbenzoato t-butílico o peróxido hidrocetílico.

20. Aunque puede emplearse cualquier cantidad de cupferron superior al 0,001% aproximadamente en peso, basado en la mezcla comonomera resinosa, se ha comprobado que no se obtiene ningún beneficio empleando más del 0,2% en peso del estabilizador, basado en el peso de la solución de poliéster en el monómero. De hecho, es preferible limitar la concentración en cupferron a un máximo de 0,2% para evitar el que posiblemente se afecte de modo perjudicial a la vida en almacenamiento u otra propiedad de la com

25.

30.

323694 1M



posición resinosa.

- La acción estabilizadora del cupferron es única, en el sentido de que la adición de otros agentes queladores, incluyendo aminas, no tiene por resultado una mejorada vida en recipiente de la resina. Los materiales ensayados y que no han demostrado mejorar la vida en recipiente incluyen al ácido etilen-diamina-tetracético, sus sales potásicas y sódicas, ácido glucónico, glicina, etilen diamina, zirconia hidaratada, ácido oxálico, 2,4-pentanodiona y tripolifosfato sódico.
- 5.
- 10.

- Como el cupferron no es muy soluble en estireno y en muchos otros comonomeros olefinicamente insaturados para los poliésteres, el cupferron se disuelve preferiblemente en un adecuado disolvente inerte respecto a la composición poliéster, tal como beta-metoxi-etanol (en una concentración de 2 partes aproximadamente de cupferron por 100 partes de disolvente). La solución de cupferron se añade a la solución de poliéster, preferiblemente junto con un inhibidor de gelación mejorador de la vida en almacenamiento, de tipo conocido, por ejemplo, una quinona o dihidroxibenceno, tal como quinona, hidroquinona, hidroquinona t-butílica o t-butilcatecol. Otros aditivos, por ejemplo, los aditivos tixotropizantes y pigmentos, se añaden también preferiblemente en este momento.
- 15.
- 20.
- 25.

- Los siguientes ejemplos ilustran la invención. Las temperaturas se indican en  $^{\circ}\text{C}$ , salvo indicación en contrario. La expresión "barcol" se re-
- 30.

323694



- fiere a la dureza de la resina a un tiempo determinado después de haberse mezclado las partes resinosas que contienen promotor y catalizador. La dureza barcol se mide en los Medidores de Dureza Barcol número 935-1 (barcol blando) y número 934-1 (barcol duro). En esta técnica conocida de medición, no puede obtenerse ninguna lectura de barcol duro hasta que la lectura del barcol blando es por lo menos de 65 a 70 aproximadamente. En general, es deseable una lectura de barcol duro comprendida entre 30 y 40.

- La vida en recipiente en los ejemplos se expresan en horas a 32°C, cuya temperatura corresponde aproximadamente a la máxima temperatura ambiente a la que son susceptibles de exponerse las resinas durante cualquier período prolongado de tiempo. La vida en recipiente se mide manteniendo un recipiente de 50 cm<sup>3</sup> hermético al aire, lleno de resina, en un baño a 32°C y observando visualmente la gelación incipiente.

EJEMPLOS 1 a 4 -  
PARTE A

Se preparó una resina poliéster calentando los siguientes constitutivos a 220°C durante un período de 6 horas:

- |     |                |                   |
|-----|----------------|-------------------|
| 25. | 41,60% en peso | anhídrido ftálico |
|     | 16,90% en peso | anhídrido maleico |
|     | 41,50% en peso | propilen glicol   |

El poliéster resultante fue enfriado y disuelto en un 40% en peso, basado en la solución, de monómero estireno; se añadieron un 0,6% en peso de sílice

323694



1966

pulverizada de grano muy fino (Cab-0-Sil) y un 0,006% en peso de óxido polietilénico para hacer tixotrópica la solución resinosa.

PARTE B

5. La siguiente tabla resume los resultados de los ejemplos 1 a 4, empleando la resina de la Parte A con un 2% en peso de peróxido de metil-etil-cetona.

|     | Ejemplo<br>Nº | % en peso de<br>cupferron | Vida en recipiente,<br>horas. |
|-----|---------------|---------------------------|-------------------------------|
| 10. | Control A     | Ninguno                   | 2.5                           |
|     | 1             | 0.005                     | 16.25                         |
|     | 2             | 0.05                      | 43.5                          |
|     | 3             | 0.08                      | 65.25                         |
| 15. | 4             | 0.1                       | 78.5                          |

EJEMPLOS 5 a 11.

Se preparó un poliéster calentando los siguientes constitutivos durante 6 horas a 220°C:

|     |                |                   |
|-----|----------------|-------------------|
|     | 41.60% en peso | anhídrido ftálico |
| 20. | 16.90% en peso | anhídrido maleico |
|     | 41.50% en peso | propilen glicol   |

El poliéster resultante fue enfriado y disuelto en un 40% en peso de monómero estireno, basado en la solución, y se añadió un 0,02% en peso de butil-hidroquinona terciaria. En la siguiente tabla, que resume los resultados de los ejemplos 5 a 11, se muestra la estabilidad de la resina catalizada a 32°C para una serie de diferentes catalizadores peróxidos, comparándose en cada caso la estabilidad sin ningún cupferron, en el caso de los controles, y con un 0,04%

25.

30.



en peso de cupferron, en el caso de los ejemplos.

| Ejemplo | Catalizador                                      | Estabilidad |
|---------|--|-------------|
| Nº      |  | horas.      |
| 5.      | 5 Perbenzoato t-butílico                         | 264         |
|         | Control B perbenzoato t-butílico                 | 220.5       |
|         | 6 peróxido de benzoilo                           | 119         |
|         | Control C peróxido de benzoilo                   | 118         |
|         | 7 peróxido hidroheptílico                        | 189.5       |
|         | Control D peróxido hidroheptílico                | 59.5        |
| 10.     | 8 hidroperóxido de cumeno                        | 109.5       |
|         | Control E hidroperóxido de cumeno                | 82,5        |
|         | 9 peroxipivilato t-butílico                      | 108.5       |
|         | Control F peroxipivilato t-butílico              | 34.5        |
| 15.     | 10 peróxido bis-(1-hidroxiciclohexílico)         | 49.5        |
|         | Control G peróxido bis-(1-hidroxiciclohexílico)  | 18.5        |
|         | 11 2,5-diperbenzoato 2,5-dimetil-hexámico        | 264         |
| 20.     | Control H 2,5-diperbenzoato 2,5-dimetil-hexámico | 153.5       |

#### EJEMPLO 12 -

- Se mezclaron 500 partes en peso de la resina poliéster disuelta en estireno que se describe en los ejemplos 1 a 4, Parte A (sin contener ningún aditivo causante de tixotropicidad ni catalizador)
25. con 1 parte en peso de octoato de cobalto como promotor, disuelto en 1 parte en peso de dietilnilina. Porciones iguales de esta resina y de una resina preparada enteramente de acuerdo con los ejemplos
30. 1 a 4, Parte A, y conteniendo además un 2% en peso



- de peróxido de metil-etil-cetona y un 0,05% en peso de cupferron, al mezclarse, mostraron una lectura de barcol blando de 60, transcurridos 180 minutos desde el mezclado. A más de 60 horas después del mezclado, la resina curada mostró una lectura de barcol duro de 40. La misma composición resinosa, pero sin cupferron, mostró una lectura de barcol blando de 66 al cabo de 180 minutos; y una lectura de barcol duro de 40 después de más de 60 horas.

10. EJEMPLO 13 -

Se preparó una resina poliéster calentando los siguientes ingredientes a 220°C durante 6 horas:

|     |                   |               |
|-----|-------------------|---------------|
|     | Anhídrido maleico | 16,9% en peso |
| 15. | Anhídrido ftálico | 41,6% en peso |
|     | Propilen glicol   | 41,5% en peso |

- El poliéster resultante fue enfriado y disuelto en un 40% de estireno basado en el peso de la solución. Seguidamente se añadió un 0,012% en peso de la solución de hidroquinona como estabilizador de la vida en almacenamiento.

- 20.
- Se preparó una solución de 2 partes en peso de cupferron en 200 partes en peso de beta-metoxietanol y se añadieron a la solución un 0,005% en peso de la solución de cupferron, la misma proporción de t-butil-hidroquinona, un 1% de sílice de grano fino y un 0,001% de óxido de polietileno. La t-butil-hidroquinona se añadió como solución al 50% en peso en metanol. Se homogeneizó toda la carga mediante vibración ultrasónica.
- 25.
- 30.

523694 - 11 - 1  
1966

Después de añadir un 0,5% en peso de peróxido de metil-etil-cetona, la resina catalizada tuvo una vida en recipiente a 32°C superior a 36 horas.

5.

- N O T A -

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con fecha 2 de Marzo de 1965, bajo el Nº 436,679, acogiéndose, por tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España:
10. "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION RESINOSA POLIMERIZABLE"; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1ª.- Procedimiento para la preparación de una composición resinosa polimerizable, caracterizado porque se poliesterifica por lo menos un ácido o anhídrido dicarboxílico alfa,beta-etilénicamente insaturado con por lo menos un alcohol dihidrico, un comonomero olefínicamente insaturado para el citado poliéster y, discrecionalmente con un catalizador peróxido y/o con un agente de quinona o dihidroxi-
20. benceno mejorador de la vida en almacenamiento, adi-
- 25.
- 30.

323694 MAR 1966



cionándose también una proporción estabilizadora de cupferron.

5. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la citada proporción estabilizadora de cupferron es del 0,001 al 0,2% en peso, basado en el peso de la composición.

10. 3ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado porque el poliéster contiene también por lo menos un aditivo tixotropizante en una concentración inferior al 2% en peso, basado en el peso de la composición resinosa.

15. 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 3ª, caracterizado porque dicho aditivo tixotropizante es sílice u óxido polietilénico de grano muy fino.

5ª.- "Procedimiento para la preparación de una composición resinosa polimerizable"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de doce hojas, escritas a máquina por una sola cara.

- 1 MAR. 1966

Madrid,

ALLIED CHEMICAL CORPORATION,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI

p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz