

325291

6



325291

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un ^a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: BECK KOLLER & CO. (ENGLAND) LIMITED

RESIDENCIA: Beckacite House, Speke, LIVERPOOL 24

Inglaterra.

ENUNCIADO: "PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE COMPO-
SICIONES DE MOLDEO Y REVESTIMIENTO".

Prioridad: Patente Británica n.º 15250/65 del 9. Abril. 1965



1 Esta invención se relaciona con la preparación
de resinas poliésteres modificadas, para la preparación de
productos moldeados o composiciones de revestimiento super-
ficial que incorporan tales resinas.

5 Es bien sabido que pueden prepararse resinas
poliésteres insaturadas que, en combinación con un monóme-
ro de vinilo tal como estireno, pueden someterse a una
reacción de enlace transversal mediante una copolimeriza-
ción de tipo vinilo por medio de energía radiante o, más
10 comunmente, mediante la adición de ciertos catalizadores
peróxidos. Es sabido que tales sistemas resinosos poliésteres
pueden prepararse mediante la reacción de alcoholes di-
funcionales con ácidos dibásicos alfa, beta-insaturados,
siendo disuelto el producto en estireno. La adición de un
15 jabón de cobalto junto con un peróxido orgánico, tal como
peróxido metil-etil-cetónico, se realiza luego para efec-
tuar la reacción de enlace transversal. Los productos pue-
den emplearse para obtener productos moldeados o películas
adecuadas para la preparación de revestimientos superficia-
20 les. Es igualmente sabido que las superficies de tales artí-
culos moldeados o revestimientos superficiales experimentan
una marcada condición adherente, cuyo efecto se conoce gene-
ralmente por "inhibición de aire" o "inhibición superficial".
Un objeto de la presente invención es proporcionar un método
25 de producción de artículos moldeados o de revestimientos su-
perficiales que no muestran este defecto.

30 En consecuencia, la presente invención propor-
ciona un procedimiento de producción de composiciones de mol-
deo o de revestimiento superficial, que comprende la reac-
ción de un poliéster insaturado provisto de grupos hidróxilos



1 terminales con un exceso estequiométrico de un poliisociana-
to y la ulterior reacción del producto con un monómero de
vinilo.

5 Los artículos configurados y revestimientos
producidos con las composiciones según la invención presen-
tan superficies no inhibidas.

En el terreno de la técnica de las resinas, es
bien sabido que las resinas poliésteres saturadas pueden
reaccionarse con diisocianatos para producir grupos isociana
10 tos terminales y que estas resinas, cuando se aplican en
forma de delgadas películas a un substrato, producen un re-
vestimiento superficial no adherente mediante reacción de
los grupos isocianatos terminales con la humedad de la at-
mósfera, conociéndose frecuentemente tales productos como
15 tipos de poliuretanos de "curado con humedad". Sin embargo,
las películas formadas de tales productos son limitadas en
su espesor por el hecho de que comúnmente se emplea un di-
solvente volátil, siendo un objeto de la presente invención
proporcionar películas de espesor ilimitado, permitiendo
20 así, por ejemplo, la aplicación de películas muy gruesas en
una sola operación y sin las superficies adherentes antes
mencionadas.

Las composiciones resinosas poliésteres usadas
de acuerdo con la presente invención consisten esencialmen-
25 te en resinas poliésteres insaturadas que contienen grupos
hidróxilos terminales que son luego reaccionados con un
diisocianato para dar un producto que contiene grupos iso-
cianatos residuales. Es costumbre en tales productos usar
una pequeña cantidad de inhibidor para evitar una reacción
30 prematura de estireno y resinas poliéster, siendo ejemplos



1 típicos la hidroquinona o catecol para-butílico terciario.

El monómero de vinilo preferido que ha de emplearse conjuntamente con la resina poliéster modificada es el estireno, pero materiales tales como el tolueno vinílico
5 ésteres acrílicos o metacrílicos o alilos constituyen adecuadas variantes. La cantidad de monómero empleado puede variarse para obtener las deseadas características de viscosidad, pero generalmente representan una proporción del orden del 30 al 50% en peso del total.

10 La reacción de estireno con una resina poliéster que contenga residuos ácidos alfa, beta-insaturados se efectúa frecuentemente a temperaturas ambientes mediante la adición de un peróxido orgánico, del cual son ejemplos los denominados peróxido metil-etil-cetónico o el hidroperóxido
15 de cumilo, y un jabón metálico, del que es ejemplo típico el naftenato de cobalto.

La reacción de un sistema uretano de curado con humedad, con ésta última, se efectúa normalmente por medio de un catalizador frecuentemente del tipo de aminas terciarias, de los cuales las aminas alifáticas alquil -
20 sustituida son típicas.

Sin embargo, de acuerdo con la presente invención, es preferible usar compuestos orgánicos alifáticos de estaño para facilitar la reacción de curado con humedad de
25 los poliésteres modificados de la presente invención, junto con los catalizadores peróxidos antes mencionados y jabones metálicos, siendo los preferidos compuestos orgánicos alifáticos de estaño el diacetato de dibutil-estaño, monoacetato de tributil-estaño, monometóxido de tributil-estaño, diacetato de dioctil-estaño y dilaurato de dioctil-estaño.
30



325291

1 La invención se ilustra adicionalmente con los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

5 Se cargó una mezcla de 642 g de 1:2 propileno-
 glicol y 588 g de anhídrido maleico en un matraz de 3 cue-
 llos equipado con agitador, entrada para gas inerte y co-
 luma de fraccionamiento. La mezcla se calentó bajo una
 lenta corriente de gas inerte a una temperatura de 200°C
 durante cuyo tiempo la temperatura de la salida de la co-
 10 luma se restringió a 110°C para controlar la pérdida de
 glicol. El producto se mantuvo a una temperatura de 200°C
 hasta que el número ácido alcanzó un valor inferior a 5
 mg. de COH por gramo, en cuyo momento se enfrió el produc-
 to y se añadió un 0,02% en peso de catecol para-terciario-
 15 butílico, con agitación, seguido de la adición de estireno
 para dar una solución de un 67% de resina poliéster en es-
 tireno.

El producto tenía las siguientes caracterís-
 ticas:

20	Número ácido	1,4 mg. COH/gramo
	Número hidróxilo	94 mg. KOH/gramo
	Viscosidad (Gardner Holdt)	G-H
	Color	3

Ejemplo 2

25 Se cargaron 102 g de Hylene TM (grado comer-
 cial de diisocianato de tolueno que contiene una mezcla de
 un 80% de isómero 2:4 y un 20% del isómero 2:6), junto con
 51 g de monómero de estireno, en un matraz de reacción de
 tres cuellos, provisto de agitador, condensador y una entra-
 30 da para gas nitrógeno. Se calentó la mezcla a 50°C bajo una

325291



1 lenta corriente de nitrógeno seco y se añadieron lentamente
350 g del producto descrito en el ejemplo 1. La ligera reac
ción exotérmica se controló mediante enfriamiento y ajuste
del ritmo de adición del producto del ejemplo 1, entre los
5 límites de 45 y 55°C. Cuando se hubo añadido todo este úl-
timo producto, se mantuvo una temperatura de 50°C durante
tres horas más. El producto se enfrió y resultó tener las
siguientes características:

	Viscosidad (Gardner Hddt)	U-VV
10	% NCO	6,2
	Color	3

Ejemplo 3

A 100 g del producto del ejemplo 2 se añadió
con agitación 1,0 ml de peróxido de metil-etil-cetona
15 (producto comercial conocido por Butanox M50) y 0,5 ml de
naftenato de cobalto (producto comercial que contiene un
6% en peso de metal cobalto) y 1,0 g de diacetato de dibu-
til-estaño. La mezcla fue vertida sobre una placa de vi-
drio con un espesor de 3 milésimas de pulgada y se exami-
20 nó dicha placa para determinar sus propiedades secadoras
en un Registrador de Secado Beck Koller. Después de cinco
horas a una temperatura de 20°C y una humedad relativa del
65%, se observó que la película era dura y libre de adhe-
rencia. Después de otras doce horas se observó que la pe-
25 lícula tenía una dureza al lápiz de 3H y no resultó afectada
por la aplicación de alcohol etílico.

Ejemplo 4

Se repitió el ejemplo 1 empleando 2600 g de
glicol propilénico 1:2 y 1606 g de anhídrido maleico, ca-
30 lentándose los reactivos a una temperatura de 200°C, has-

325291



1 ta que se obtuvo un número ácido inferior a 5, en cuyo momento se disolvió el producto en estireno y se realizó una adición de catecol paraterciario-butílico, como en el ejemplo 1. El producto tenía las siguientes características:

5

Viscosidad (Gardner Holdt)	A+
Color	<1
Número ácido	2,5
Número hidróxilo	286

Ejemplo 5

10 Se repitió el ejemplo 2 usando 318 g de Hylene TM, 159 g de estireno y 350 g del producto del ejemplo 4. Después de completarse la reacción, el producto presentaba las siguientes características:

15

Viscosidad (Hardner Holdt)	H
Color	<1
% NCO	9,7

Ejemplo 6

20 A 100 g del producto del ejemplo 5, se añadieron con agitación 1 ml de peróxido de metil-etil-cetona (Butanox N50), 0,5 ml de naftenato de cobalto (6% de contenido metálico) y 1 ml de diacetato de dibutil-estaño. La solución fue depositada sobre el panel de vidrio con un espesor de película de 3 milésimas de pulgada y se examinó la película para evaluar el endurecimiento a una temperatura de 20°C y una humedad relativa del 65%. Al cabo de 24 horas la película tenía una dureza al lápiz de 4H y presentaba un aspecto amarillo pálido. La película no fue afectada por alcohol etílico.

Ejemplo 7

30 Se repitió el ejemplo 1 empleando 2970 g de

325291

- 6



1 glicol dietilénico y 2050 g de anhídrido maleico, manteniéndose los reactivos a una temperatura de 200°C hasta que se obtuvo un número ácido inferior a 10. La solución de estireno tenía las siguientes características:

5

Número ácido	6,1
Número hidróxilo	114
Viscosidad (Gardner Holdt)	B
Color	< 1

Ejemplo 8

10 Se repitió el ejemplo 2 usando 124 g. de Hylene TM, 62 g de estireno y 350 g del producto del ejemplo 7. Al término de la reacción, el producto presentaba las siguientes características:

15

Viscosidad (Gardner Holdt)	0
Color	1
% NCO	5,4

Ejemplo 9

20 A 100 g del producto del ejemplo 8, se añadieron 0,5 ml. de naftenato de cobalto, 1 ml de peróxido de metil-etil-cetona (Butanox M50) y 1 ml de diacetato de dibutil-estaño, con agitación y se depositó una película de 3 milésimas de pulgada sobre un panel de vidrio. Al cabo de cinco horas a 25°C y a una humedad relativa del 37%, la película estaba totalmente libre de adherencia y era dura y

25 correosa. Después de 20 horas bajo estas condiciones, la dureza al lápiz de la película era de 4H.

Ejemplo 10

30 Se repitió el ejemplo 2 usando 90 g de estireno, 181 g de diisocianato de 4,4'-dicicloexil-metano y 350 g del producto del ejemplo 1. Al final de la reacción, que

325291



1 se realizó a 90°C en este caso, el producto presentaba las siguientes características:

	Viscosidad (Gardner Holdt)	Z+
	Color	2
5	% NCO	5,2

Ejemplo 11

A 100 g del producto del ejemplo 10, se añadieron con agitación 0,5 ml de naftenato de cobalto (6% de contenido metálico), 1 ml de peróxido de metil-etil-cetona (Butanox M5) y 1 ml de diacetato de dibutil-estaño y se depositó una película de 3 milésimas de pulgada sobre un panel de vidrio, cuya película se dejó curar a una temperatura de 20°C y una humedad relativa del 65%. Al cabo de 4 horas, la película era dura, correosa y libre de adherencia. Después de 20 horas, la película mostró una dureza al lápiz de 5H, era extremadamente dura y correosa y de color muy pálido.

Ejemplo 12

Se repitió el ejemplo 1 usando 1914 g de glicol propilénico 1:2; 1332 g de anhídrido ftálico y 882 g de anhídrido maleico. Al final de la reacción, y después de disolver en estireno y de añadir catecol para-terciario-butílico, como se indica en el ejemplo 1, el producto tenía las siguientes características:

25	Viscosidad (Gardner Holdt)	1
	Color	1
	Número ácido	3,2
	Número hidróxilo	122

Ejemplo 13

30 Se repitió el ejemplo 2 usando 67 g de estire-



325291

1 no, 134 g de Hylene TM y 350 g del producto del ejemplo 12.
El producto tenía las siguientes características:

	Viscosidad (Gardner Holdt)	J
	Color	1
5	% NCO	6,2

Ejemplo 14

A 100 g del producto del ejemplo 13 se añadieron con agitación 0,5 ml de naftenato de cobalto (6% de contenido metálico), 1 ml de Butanox M50 y 1 ml de diacetato de dibutil-estaño. Se fundió una película de 3 milésimas de pulgada sobre una placa de vidrio y se examinó la película a intervalos bajo unas condiciones del 65% de humedad relativa y a una temperatura de 20°C. Al cabo de 8,5 horas, la película estaba libre de adherencia. Después de 20 horas, la película era dura, correosa y de aspecto amarillo. Su dureza al lápiz resultó ser de 5H.

Ejemplo 15

Se repitió el ejemplo 1 usando como reactivos 1914 g de glicol propilénico 1:2; 882 g de anhídrido maleico y 1314 g de ácido adípico. Como anteriormente, el producto fue diluido para dar una solución al 67% en estireno y la solución presentaba las siguientes características:

	Número ácido	2,8
	Número hidróxilo	102
25	Viscosidad (Gardner Holdt)	A-
	Color	5

Ejemplo 16

Se repitió el ejemplo 2 usando 56 g de estireno, 111 g de Hylene TM y 350 g del producto del ejemplo 15. Al final de la reacción, el producto presentaba las siguientes características:

325291



1	Viscosidad (Gardner Holdt)	J-K
	Color	3-4
	% NCO	4,95

Ejemplo 17

5 A 100 g del producto del ejemplo 16 se añadieron con agitación 1 ml de Butanox M50, 0,5 ml. de naf-
tenato de cobalto (6% de contenido metálico) y 1,0 ml de
diacetato de dibutil-estaño. Una película de 3 milésimas
10 de pulgada fundida sobre un panel de vidrio y envejecida
a 25°C y humedad relativa del 37%, estaba libre de adhe-
rencia al cabo de 6 horas y después de 20 hrs mostró una
dureza al lápiz de HB. La película era correosa y flexi-
ble y de color amarillo pálido.

Ejemplo 18

15 Se repitió el ejemplo 3, sustituyendo el dia-
cetato de dibutil-estaño por un peso igual de monoacetato
de tributil-estaño. La película obtenida estaba libre de
adherencia después de 16 horas a 25°C y humedad relativa
del 37%. Al cabo de 20 horas, la película, que era de as-
20 pecto ligeramente amarillo, mostró una dureza al lápiz de
4H y no fue afectada por alcohol etílico.

Ejemplo 19

25 Se repitió el ejemplo 3, sustituyendo el dia-
cetato de dibutil-estaño por un volumen igual de metóxido
de tributil-estaño. Al cabo de 4,5 horas, a 25°C y una hu-
medad relativa del 37%, la película estaba libre de adhe-
rencia y después de 20 horas la película, ligeramente ama-
rilla, mostró una dureza al lápiz de 4H.

Ejemplo 20

30 Se repitió el ejemplo 3, sustituyendo el dia-

325291



1 cetato de dibutil-estaño por un volumen igual de diacetato
de dioctil-estaño y la película se dejó curar a 25°C y hu-
medad relativa del 37%. Al cabo de 13 horas, la película
estaba libre de adherencia. Después de 20 horas, se obtuvo
5 una dureza al lápiz de H. La película ligeramente turbia y
amarilla era resistente al alcohol etílico después de 30
horas.

Ejemplo 21

10 Se repitió el ejemplo 3, sustituyendo el dia-
cetato de dibutil-estaño por un volumen igual de dilaurato
de dioctil-estaño. Al cabo de 20 horas a 25°C y a una hume-
dad relativa del 37%, la película era ^{muy} ligeramente adheren-
te y mostró una dureza al lápiz de HB y resultó reblandeci-
da por el alcohol etílico. Después de 2 días más, la peli-
15 cula resultó completamente inafectada por el citado alcohol.
La película era de color ámbar pálido y de aspecto ligera-
mente turbio

En resumen, la Patente de Invención que se so-
licita recaerá sobre las siguientes

20

REIVINDICACIONES

25

1 .- Procedimiento de producción de composi-
ciones de moldeo y revestimiento, que comprende la reacción
de un poliéster insaturado dotado de grupos hidróxilos ter-
minales, con un monómero de vinilo y la ulterior reacción
del producto con un exceso estequiométrico de un poliiso-
cianato, y la ulterior reacción del producto con un monóme-
ro de vinilo.

30

2 .- Procedimiento según la reivindicación 1,
en el que el monómero de vinilo es estireno.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones

325291

56



1 l ó 2, en el que se usa del 30 al 50% en peso del monóme-
ro de vinilo, basado en el peso total de la composición.

4 .- Procedimiento según cualquiera de las
anteriores reivindicaciones, en el que la reacción del
5 poliéster y el monómero de vinilo se lleva a cabo a tem-
peratura ambiente y en presencia de un peróxido orgánico
y un jabón metálico.

5 .- Procedimiento según cualquiera de las
anteriores reivindicaciones, en el que la reacción del
10 poliéster modificado con monómero de vinilo e isocianato
y el poliisocianato se lleva a cabo en presencia de un
compuesto orgánico alifático de estaño como catalizador.

6 .- Procedimiento según cualquiera de las
anteriores reivindicaciones, en el que la reacción del
15 monómero de vinilo con el poliéster se lleva a cabo en
presencia de un inhibidor.

7 .- Procedimiento según la reivindicación
5, en el que el compuesto de estaño es diacetato de
dibutil-estaño, monoacetato de tributil-estaño o monome
20 tóxido de tributil-estaño.

8 .- Procedimiento según la reivindicación
6, en el que el inhibidor es hidroquinona o catecol p-
terciario-butílico.

9 .- Se reivindica por último, como objeto
25 sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que
se solicita: "PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE COMPOSICIO
NES DE MOLDEO Y REVESTIMIENTO".



325291

6

1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de catorce páginas
mecanografiadas.

Madrid, 6 abril 1.966

5

BERNARDO UNGRIA
P.P.

10

Fdo. Juan Pedraza

15

20

25

30