

P.- 35.833

B.A. 35886/65



343187

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION por 10 años

a nombre de BRITISH RESIN PRODUCTS LIMITED

entidad / ~~de nacionalidad~~ británica

con domicilio en Devonshire House, Mayfair Place, Piccadilly,
Londres, Inglaterra

por: "UN METODO PARA LA MANUFACTURA DE UNA COMPOSICION DE
POLIESTER/CARGA INORGANICA ENDURECIBLE CON AGUA"
(Clase Internacional Co7c)

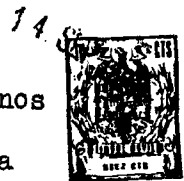


El presente invento se refiere a composiciones de poliéster insaturado y carga inorgánica, capaces de ser endurecidas por agua, y que poseen características de fluencia mejoradas.

5 Las composiciones de poliéster y carga inorgánica capaces de endurecerse con agua forman, antes de añadir el agua, una pasta libremente fluyente que se va espesando gradualmente con el tiempo hasta que, eventualmente, se hace demasiado espesa para poder usarla en la práctica. El período que transcurre entre la formación inicial de la composición y el momento en que resulta demasiado espesa para el uso práctico, se denomina, "vida en almacén". Esta vida en almacén puede variar desde tan poco como un día hasta un año a la temperatura ambiente. La vida usual en almacén es de 1 a 12 meses a la temperatura ambiente.

Un objeto del presente invento es proporcionar composiciones de poliéster y carga inorgánica, capaces de endurecerse con agua, que tienen características de fluencia mejoradas y mejor vida en almacén.

20 Las composiciones de poliéster y carga inorgánica, capaces de ser endurecidas con agua, de acuerdo con el presente invento, comprenden un poliéster insaturado polimerizable, un monómero etilénicamente insaturado que no es un ácido o anhídrido alifático polibásico anhídrido sólido, con 2 a 14 átomos de carbono por molécula, siendo el monómero copolimerizable con dicho poliéster, una carga inorgánica capaz de endurecerse con agua, como luego se define, un iniciador de la polimerización acuosoluble que es insuficientemente soluble en los componentes polimerizables para iniciar su polimerización en ausencia de calor, pero que



14
resulta activo en condiciones alcalinas acuosas, y al menos 0,05% en peso con relación al peso de la carga inorgánica capaz de ser endurecida con agua de un ácido o anhídrido de ácido alifático polibásico anhídrido sólido con 2 a 14 átomos de carbono por molécula.

Los poliésteres insaturados son del tipo conocido por la bibliografía y pueden prepararse por la policondensación de un ácido (o anhídrido) policarboxílico con un alcohol polivalente, teniendo uno de los componentes insaturación no aromática capaz de sufrir polimerización de adición. Se usan principalmente los ácidos dicarboxílicos y los alcoholes divalentes, en especial los ácidos alfa,beta-dicarboxílicos, alfa-, beta-insaturados. Los ácidos insaturados pueden sustituirse en parte por un ácido policarboxílico saturado, por ejemplo, por los ácidos ftálico o isoftálico. Se prefiere usar una mezcla de ácidos dibásicos saturados e insaturados junto con un glicol. Acidos insaturados adecuados son, por ejemplo, el maléico, el fumárico, o sus anhídridos. Alcoholes divalentes adecuados son, por ejemplo, el glicol etilénico, el glicol dietilénico, el glicol propilénico y el glicol hexilénico. Parte del alcohol divalente puede sustituirse por alcoholes polivalentes tales como la pentaeritrita o por alcoholes monovalentes tales como el ciclohexanol.

Los monómeros etilénicamente insaturados adecuados son conocidos por la bibliografía e incluyen compuestos monómeros de vinilo y de vinilo sustituido tales como ésteres vinílicos, los ésteres de los ácidos acrílico, metacrílico, maléico o fumárico, los compuestos de alilo y polialilo y compuestos aromáticos de vinilo tales como el estireno. El

14 SEP 1967



monómero puede ser un compuesto de vinilo monómero en el cual se disuelve normalmente el poliéster.

Los poliésteres contienen una proporción de grupos carboxilo sin reaccionar en la cadena polímera y estos grupos le dan un índice de acidez. Son particularmente adecuados los poliésteres con índice de acidez de 10 a 50 mg. de hidróxido potásico por gramo.

Lo más conveniente es que el peso combinado de poliéster y monómero copolimerizable, en relación con el peso total de la composición, esté en la gama de 5 a 95% y, de preferencia, en la gama de 25 a 85%. El peso de poliéster en relación con el peso combinado de poliéster más monómero está, lo más convenientemente, en la gama de 20 a 80% y, de preferencia, en la gama de 50 a 70%.

Por la expresión "carga inorgánica capaz de endurecerse con agua", se quiere dar a entender una sustancia que, después de haber sido agitada con agua, exhibe, o induce, una reacción alcalina, causada de preferencia, pero no exclusivamente, por hidróxido cálcico, y que se endurece para formar una masa sólida. Ejemplos de tales cargas son los morteros hidráulicos, en particular los cementos, tales como el cemento Portland, cemento Portland ferruginoso, cemento de escorias de alto horno (cemento de escorias), cemento rico en alúmina (cemento de la Farge), cemento de cal y zuzolana, cementos naturales que se emplean mezclados con cal viva y también las cales hidráulicas y el cemento romano. Se prefiere el cemento Portland, obteniéndose dicho cemento por el tratamiento térmico de una mezcla de creta (u otro compuesto de mineral calcáreo) y arcilla (u otro compuesto de mineral silíceo) pero puede incluir cualquier

14 88



sustancia inorgánica que sea hidráulica (es decir, si al mezclarla con agua a temperatura ambiente reaccione para producir una estructura con retícula cristalina que exhibe un grado de estabilidad mecánica y/o de resistencia física).

5 Los cementos pueden tener cualquier color y, con preferencia, se mueven para dar un polvo que tiene un área superficial de 1000 a 10.000 cm² por gramo en el momento de su incorporación en la composición. El cemento Portland que haya sido molido con un ácido graso, tal como ácido esteárico,
10 produce dispersiones más estables cuando es incorporado en las composiciones que el cemento sin el ácido. El recubrimiento oleófilo de las partículas de cemento mejora también la eficacia con la cual el cemento se dispersa cuando se añade al poliéster y al monómero.

15 El peso de carga inorgánica capaz de ser endurecida con agua en relación con el peso total de la composición puede estar en la gama de 5 a 95% y, lo más convenientemente, en la gama del 20 al 80%. Se ha visto que aproximadamente el 40% en peso de esta carga constituye la mejor proporción en conjunto.
20

La cantidad de agua usada para hidratar la carga e iniciar la polimerización del monómero está, de preferencia, en la zona del 25%, referida al peso de la carga presente en la composición. Del modo más conveniente, el contenido
25 mínimo de agua es de un 15% aproximadamente y se obtienen productos de menor resistencia, según se ha visto, si el contenido de agua rebasa el 40% en peso. Sin embargo, pueden hacerse composiciones satisfactorias que exijan tan poco como 5% en peso de agua en relación con el peso de la
30 carga. La cantidad mínima depende principalmente de la can-

14 S 
tidad de carga en la composición.

Además de la carga inorgánica capaz de endurecerse con agua puede estar presente en la composición una carga inerte. Estas cargas adicionales deben añadirse a las composiciones poco antes de usarlas.

Los iniciadores de polimerización acuosolubles son compuestos que forman radicales libres insolubles en el monómero y/o en el poliéster pero que están presentes como fina dispersión en el monómero y en el poliéster. Los iniciadores preferidos son activos a un pH en la gama de 7,5 a 11. Estos compuestos son ricos en oxígeno y ejemplos particularmente adecuados de ellos son las sales acuosolubles de perácidos tales como el ácido persulfúrico, especialmente el persulfato amónico y el persulfato sódico. Los compuestos formadores de radicales libres pueden comprender, por una parte, los compuestos ricos en oxígeno y, por otra, sustancias reaccionantes con ellos, tales como agentes reductores. Así, las sales de perácidos pueden usarse como iniciadores y pueden usarse sulfitos como activadores, formando los dos productos un sistema iniciador redox, tal como el descrito por C.E. Schildknecht en "vinyl and Related Polymers" (editada por John Wiley 1.952) pág. 93, capítulo II. Los agentes reductores no son esenciales, por ser las sales de perácidos capaces de actuar como iniciadores en presencia del cemento Portland sin activador añadido. El activador puede ser cualquier agente reductor estable y el metabisulfito sódico es típico de ello, siendo el compuesto preferido, aunque no el único. Otros materiales activadores y/o secantes, tales como el naftenato de cobalto, pueden estar presentes con cualesquiera otras

13.9.67.

- 6 -

343187



adiciones usuales que se deseen.

Los ácidos polibásicos anhidros sólidos más adecuados son los ácidos alifáticos que tienen de 2 a 14 átomos de carbono por molécula. Estos ácidos son, de preferencia, di-
5 básicos. Algunos ejemplos de ellos, son los ácidos maléico, fumárico, oxálico, azeláico, sebácico, mesacónico, cítrico, citracónico, tartárico y succínico. Los ácidos preferidos son el fumárico, el oxálico y el succínico.

La cantidad mínima de ácido anhidro que puede haber
10 presente en la composición parece depender de cierto número de factores tales como la fuerza y la configuración molecular de los grupos ácidos o anhídridos y, también, de la solubilidad de los ácidos y sus sales en agua y en las composiciones de poliéster y monómero insaturado.

El factor principal parece ser la cantidad de cal libre
15 presente en la carga inorgánica. En la práctica, se ha visto que es esencial un mínimo de aproximadamente 0,05% en peso de ácido en relación con el peso de la carga inorgánica capaz de endurecerse con agua. Sin embargo, para la
20 mayoría de las aplicaciones, un mínimo práctico será de al menos 0,2% aproximadamente en peso en relación con el peso de carga orgánica endurecible con agua. El límite superior depende principalmente de consideraciones económicas y, para la mayoría de los fines prácticos, es de aproximada-
25 mente 20% en peso en relación con el peso de la carga inorgánica endurecible con agua. Un límite preferido está en la gama de 0,5 a 10%.

Los ejemplos siguientes ilustran composiciones de poliéster y carga inorgánica endurecibles con agua de acuerdo con el presente invento.
30



Ejemplo 1

Un poliéster insaturado a base de anhídridos de los ácidos ftálico y maléico, glicoles propilénico y dietilénico, condensado para dar un índice de acidez de aproximadamente 30 mg. KOH/g., se disolvió en estireno para dar una solución al 65% en peso que contenía hidroquinona como inhibidor.

Se hicieron composiciones endurecibles con agua a partir de los componentes descritos a continuación y usando esta solución de poliéster en monómero. Estas composiciones difieren entre sí solamente en el componente de ácido dibásico anhidro sólido que se había elegido de entre los ácidos maléico, fumárico, oxálico, succínico, azeláico y citracónico.

15	Solución de poliéster en monómero (65%)....	60	partes en peso
	Cemento Hydracrete (marca registrada).....	40	" " "
	Acido dibásico anhidro sólido molido.....	2	" " "
	Persulfato amónico.....	2	" " "

Estas composiciones tenían una vida en almacén de más de seis meses a temperatura ambiente y de aproximadamente tres meses a 40°C.

A modo de comparación, se hizo una composición similar sin el ácido dibásico anhidro. Esta composición tenía una vida en el almacén de menos de 4 días a temperatura ambiente y de menos de un día a 40°C.

Ejemplo 2

Se hicieron composiciones endurecibles con agua que contenían cantidades diferentes de ácido fumárico usando la solución de poliéster en monómero descrita en el ejemplo 1 y las siguientes proporciones de componentes:

13.9.67.

343187



Solución de poliéster monómero (65%)... 60 partes en peso
 Cemento Hydracrete (marca registrada).. 40 partes en peso
 Acido fumárico..... x partes en peso
 Persulfato amónico..... 2 partes en peso

5 La vida en almacén y el comportamiento en almacenaje de estas composiciones que contienen cantidades variables de ácido fumárico (x) se describen en la siguiente tabla I. Por comparación, se muestra una composición testigo sin ácido fumárico.

10

TABLA I

Partes en peso (x) de ácido fumárico	Vida en almacén y comportamiento en almacenaje a	
	Temp. ambiente (unos 20°C)	40°C
15 0 (testigo)	sólido gelificado en 4 días	sólido gelificado en 1 día
0,25	espesó en 0-7 días sólido gelificado en 10 días	sólido gelificado en 3 días
0,5	espesó en 0-7 días gel cauchoide en 10 días	gel cauchoide en 10 días
20 1,0	espesó ligeramente pero sin gelificar en 5 meses	espesó en 4 semanas. Espesó, pero no gelificó, a los 5 meses
2,0	Idem.	Idem.

25 Ejemplo 3

Un poliéster a base de anhídridos ftálico y maléico y glicol propilénico, condensado hasta un índice de acidez de aproximadamente 40 mg. KOH/g., se disolvió en estireno para dar una solución del 65% que contenía hidroquinona como inhibidor.

30



Se hicieron composiciones endurecibles con agua usando esta solución de poliéster en monómero que contenía cantidades variables de ácido fumárico y los componentes siguientes:

- 5 Solución de poliéster en monómero (65%)... 60 partes en peso
- Cemento Hydracrete (marca registrada)..... 40 partes en peso
- Acido fumárico..... x partes en peso
- Persulfato amónico..... 2 partes en peso

10 En la siguiente tabla 2 se describen la vida en almacén y el comportamiento en almacenaje de estas composiciones que contienen cantidades variables de ácido fumárico (x). A modo de comparación se da una composición testigo sin ácido fumárico.

15

TABLA II

Partes en peso (x) de ácido fumárico	Vida en almacén y comportamiento en almacenaje a		
	Temp. ambiente (unos 20°C)	40°C	
20	0 (testigo)	Espesó 0-2 sem. Muy espeso 4 sem. Sólido gelificado 6 sem.	Sólido espesado y gelificado en 7 días
	0,25	Ligeramente más espeso a los seis meses	Ligeramente más espeso a las 4 semanas Muy espeso a los 3 meses Sólido gelificado a los 4 meses
	25	0,5-2,0	Idem.

343187

- N O T A -



5 Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción por DIEZ años, son los siguientes:

10 1.- Un método para la manufactura de una composición de poliéster/carga inorgánica endurecibles con agua, que comprende mezclar un poliéster insaturado polimerizables, un monómero insaturado etilénicamente distinto de un ácido o anhídrido alifático polibásico, anhídrido, sólido que tenga 2-14 átomos de carbono por molécula, siendo el monómero copolimerizable con dicho poliéster, una carga inorgánica
15 capaz de ser endurecida con agua como se indica antes, un iniciador de polimerización soluble en agua que es insuficientemente soluble en los componentes polimerizables para iniciar su polimerización en la ausencia de calor pero que se hace activo en condiciones alcalinas acuosas, y al menos
20 0,05% en peso en relación al peso de la carga inorgánica endurecible con agua de un ácido o anhídrido alifático polibásico anhídrido sólido que tiene 2 a 14 átomos de carbono por molécula.

25 2.- Un método según la reivindicación 1, en el cual el peso combinado de poliéster y monómero copolimerizable en relación al peso total de la mezcla está en el intervalo de 25 a 85%.

30 3.- Un método según las reivindicaciones 1 ó 2, en el cual el peso de poliéster en relación al peso combinado de poliéster y monómero copolimerizable está en el intervalo de



50 a 70%.

4.- Un método según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el cual el peso de carga inorgánica capaz de ser endurecida con agua en relación al peso total de la mezcla está en el intervalo de 20 a 80%.

5.- Un método según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el cual el peso del ácido o anhídrido alifático polibásico anhidro en relación al peso de carga inorgánica endurecible con agua está en el intervalo de 0,5 a 10%.

6.- Un método según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el cual el iniciador de polimerización es una sal de un perácido.

7.- Un método según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el cual el iniciador de polimerización es activo en condiciones alcalinas acuosas en un intervalo de pH de 7,5 a 11.

8.- Un método para la manufactura de una composición de poliéster/carga inorgánica endurecible con agua.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

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

14 SEP. 1967

Madrid,

P.A.

Alberio de Elzabur
Por Poder

343187