

349522

P.- 37.242

B.A. 3128/67

31 MAR.

Memoria descriptiva



para solicitar Patente de Invención en España por 20 años

a nombre de BRITISH RESIN PRODUCTS LIMITED

entidad / de nacionalidad británica

con domicilio en Britannic House, Moor Lane, Londres,
Inglaterra

por: "UN METODO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DE POLIES-
TER/CARGA HIDRAULICA INORGANICA" (Clase Interna-
cional CO8g)

27.3.1969



La presente invención se refiere a composiciones, que pueden endurecer o curar por medio de agua, de poliésteres no saturados/carga hidráulica inorgánica, que tienen mayor "duración en el recipiente".

5

En la Patente Británica número 1.065.053, (fecha de solicitud 19 de octubre de 1962) han sido descritas composiciones, que pueden curar o endurecer por medio de agua, de poliésteres no saturados/cargas hidráulicas inorgánicas.

10

A lo largo de toda esta memoria descriptiva y de las reivindicaciones, la expresión "duración en el recipiente" quiere decir el período transcurrido entre el momento en que es añadida agua para curar la composición y el momento en que la composición se hace demasiado espesa para ser agitada y esparcida. Para la mayoría de las aplicaciones comerciales es deseable una "duración en el recipiente" relativamente larga, para permitir (a) un mezclado completo de la composición con el agua utilizada para endurecer o curar el material, y con cualquier carga y árido inertes que se desee añadir, (b) que la mezcla sea transportada desde el mezclador hasta el lugar de aplicación y sea extendida apropiadamente, bien por medio de llanas a mano, etc, o por medio de aplicadores mecánicos, y (c) para permitir que cualquier cantidad de mezcla sobrante después de su aplicación pueda ser eliminada del mezclador y de las herramientas o máquinas extendedoras.

15

20

25

30

Es un objeto de la presente invención proporcionar composiciones, que pueden curar o endurecer por medio de agua, de poliésteres/cargas hidráulicas inor-



gánicas, que tienen mayor "duración en el recipiente".

Las composiciones, curables por medio de agua, de poliéster/cargas hidráulicas inorgánicas según el presente invento, comprenden un poliéster no saturado polimerizable, un monómero etilénicamente no saturado copolimerizable con dicho poliéster, una carga hidráulica inorgánica, que después de haber sido mezclada con agua muestra o induce una reacción alcalina, y cura formando una masa sólida, un iniciador de polimerización soluble en agua, que no inicia la polimerización del monómero no saturado y el poliéster en ausencia sustancial de agua, pero que se activa en condiciones alcalinas acuosas, y de 0,1 a 20% en peso, con respecto al peso combinado de poliéster y monómero no saturado, de un compuesto que tiene al menos un grupo ácido o anhídrido y un grupo alifático y/o alicíclico de C₁₀-C₆₀ que contiene una insaturación, capaz de ser oxidado en aire a temperatura ambiente, o una sal del mismo en la que el radical positivo no favorece la actividad del iniciador de polimerización.

Los poliésteres no saturados son del tipo conocido en la literatura, y pueden ser preparados por policondensación de un ácido policarboxílico (o anhídrido) con un alcohol polivalente, teniendo uno de los componentes insaturación no aromática capaz de sufrir una polimerización de adición, por ejemplo, insaturación etilénica. Se utilizan principalmente los ácidos dicarboxílicos, especialmente los ácidos alfa, beta-dicarboxílicos alfa, beta-no saturados, y los alcoholes divalentes. Los ácidos no saturados pueden ser sustituidos parcialmente



por un ácido policarboxílico saturado, por ejemplo, ácido ftálico o isoftálico. Se prefiere emplear una mezcla de ácidos dibásicos saturados y no saturados, juntamente con un glicol. Son ácidos no saturados adecuados, por ejemplo, el ácido maleico, el fumárico, o sus anhídridos. Son alcoholes divalentes adecuados, por ejemplo, el etileno glicol, dietileno glicol, propileno glicol y hexileno glicol. Parte del alcohol divalente puede ser sustituido por alcoholes polivalentes tales como el pentaeritritol, o por alcoholes monovalentes tales como el ciclohexanol. Pueden prepararse también poliésteres adecuados por el método alternativo de hacer reaccionar los ácidos o anhídridos policarboxílicos con óxidos de alcohileno. Son ácidos de alcohileno adecuados el óxido de etileno el óxido de propileno y el óxido de butileno.

Los monómeros etilénicamente no saturados adecuados son conocidos en la literatura, e incluyen los compuestos vinílicos y vinílicos sustituidos monoméricos, tales como los ésteres vinílicos, los ésteres de los ácidos acrílicos, metacrílico, maleico, fumárico, los compuestos de alilo y polialilo y los compuestos vinil aromáticos tales como el estireno. El monómero puede ser un compuesto vinílico monomérico en el que el poliéster es normalmente disuelto.

Los poliésteres contienen una proporción de grupos carboxílicos que no han reaccionado en la cadena polimérica, y éstos dan un índice de ácido. Los poliésteres particularmente adecuados tienen índices de ácidos de desde 10 a 50 miligramos de hidróxido de potasio por



gramo.

5 En el caso más adecuado, el peso combinado de poliéster y monómero copolimerizable, con respecto al peso total de la composición, está en el intervalo de 5 a 95%, y preferiblemente en el intervalo de 25 a 85%. El peso más adecuado poliéster con respecto al peso combinado de poliéster y monómero está lo más convenientemente en el intervalo de 20 a 80%, y preferiblemente en el intervalo de 50 y 70%.

10 Las cargas hidráulicas inorgánicas, una vez agitadas con agua, muestran o inducen una reacción alcalina, efecto que es causado preferiblemente por la presencia de hidróxido de calcio. Son ejemplos de estas cargas los morteros hidráulicos, y en particular los

15 cementos tales como el cemento Portland, el cemento Portland férrico, el cemento de alto horno (cemento de escorias), el cemento de alto contenido de alúmina (cemento de la Farge), el cemento de cal-puzolana, los

20 cementos naturales que son empleados en mezcla con cal viva, y también las cales hidráulicas y el cemento Romano. Se prefiere el cemento Portland, y este cemento es obtenido por medio de un tratamiento por calor de una mezcla de yeso (u otro compuesto de material calizo) y arcilla (u otro compuesto de material silíceo),

25 pero que puede comprender cualquier sustancia inorgánica que sea hidráulica, (es decir, que por mezcla con agua a temperatura ambiente reacciona produciendo una estructura reticular cristalina que muestra un cierto grado de estabilidad mecánica y/o resistencia

30 física). Los cementos pueden ser de cualquier color,



y preferiblemente son molidos hasta formar un polvo que tiene un área superficial de desde 1.000 hasta 10.000 centímetros cuadrados por gramo en el momento de su incorporación en la composición. El cemento Portland que ha sido molido con un ácido graso tal como el ácido esteárico, produce dispersiones más estables al ser incorporado en las composiciones, que el cemento sin el ácido. El revestimiento oleófilo de las partículas de cemento aumenta también la eficiencia con la que el cemento se dispersa cuando es añadido al poliéster y al monómero.

El peso de carga hidráulica inorgánica, con respecto al peso total de la composición, puede estar en el intervalo de 5 a 95%, y el intervalo más adecuado es el de desde 15 a 75 por ciento. Se ha comprobado que la mejor proporción total de esta carga es de aproximadamente 40 por ciento en peso.

La cantidad de agua empleada para hidratar la carga hidráulica inorgánica e iniciar la polimerización del sistema poliéster/monómero se encuentra preferiblemente en la región del 25 por ciento, con respecto al peso de esta carga que hay presente en la composición. El contenido de agua mínimo más adecuado es de aproximadamente 5 por ciento, y se obtienen productos de resistencia inferior si el contenido de agua sobrepasa el 40 por ciento en peso. La cantidad mínima depende principalmente de la proporción de esta carga en la composición. Un intervalo preferido es de aproximadamente 15-40 por ciento en peso de agua, en relación con la carga.



Además de la carga hidráulica inorgánica capaz de ser curada o endurecida con agua, puede haber presente en la composición una carga inerte no hidratable, por ejemplo sílice, arena, grava, aglomerados gruesos de pedernal, bauxita y otras cargas minerales utilizadas comunmente en las industrias de construcción y las relacionadas. Estas cargas adicionales han de ser añadidas a las composiciones poco antes de su empleo.

Los indicadores de polimerización solubles en agua son compuestos que forman radicales libres que son sustancialmente insolubles en el monómero y/o el poliéster, pero pueden estar presentes en forma de una dispersión fina en el monómero y el poliéster, y preferiblemente se encuentran presentes de este modo. Los iniciadores preferidos son activos a un intervalo de pH de 7,5 a 11. Estos compuestos son ricos en oxígeno, y son ejemplos particularmente adecuados las sales solubles en agua de perácidos, tales como el ácido persulfúrico, y especialmente el persulfato de amonio, de sodio y de potasio. Los compuestos formadores de radicales libres pueden ser sistemas redox iniciadores de polimerización, que comprenden por un lado los compuestos ricos en oxígeno, y por otra parte sustancias que reaccionan con éstos, tales como agentes reductores. Así, pues, las sales de perácidos pueden emplearse como iniciadores y utilizarse sulfitos como activadores, formando los dos un sistema iniciador redox tal como el descrito por C. E. Schildknecht en "Vinyl and related Polymers" (Editada por John Wiley), página 93, capítulo II. Los agentes reductores no son esenciales, siendo las sales de



de perácidos capaces de actuar como iniciadores en presencia de cemento Portland, sin activador adicional. El activador puede ser cualquier agente reductor estable adecuado, y es típico el metabisulfito de sodio, que es el compuesto preferido, pero no el único. También puede haber presentes, con cualquier otro aditivo convencional deseado, otros materiales activadores y/o secantes tales como el naftenato de cobalto.

5

10

15

Los iniciadores de polimerización solubles en agua han de estar presentes en una proporción efectiva para iniciar la polimerización. Se conoce este tipo de iniciador, y también las proporciones en que puede utilizarse. Las cantidades típicas están en el intervalo de 0,5 a 15 por ciento en peso, con respecto al peso total de resina de poliéster no saturado y de monómero copolimerizable con él.

20

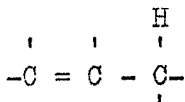
25

30

El compuesto que tiene al menos un grupo ácido o anhídrido y un grupo alifático y/o alicíclico de $C_{10}-C_{60}$ que contiene insaturación capaz de ser oxidada en aire a temperatura ambiente, o una sal del mismo, puede estar presente en el intervalo de 0,1 por ciento a 20 por ciento en peso, con respecto al peso combinado de poliéster y de monómero no saturado, pero es preferible utilizar de 0,2 por ciento a 5 por ciento. El compuesto ha de ser capaz de ser oxidado a temperatura ambiente, que normalmente es una temperatura en el intervalo de $5^{\circ}C$ a $25^{\circ}C$, y más adecuadamente en el intervalo de $18^{\circ}C$ a $20^{\circ}C$. El grupo alifático y/o alicíclico contiene típicamente al menos un grupo etilénicamente no saturado, en el que el átomo de carbono en posición



alfa con respecto al átomo de carbono del grupo no saturado, está unido a un átomo de hidrógeno, es decir contiene la agrupación



5 En los casos más adecuados, el radical positivo de la sal es un metal. Algunos ejemplos de sales de metales adecuadas son las sales monovalentes de metales alcalinos, por ejemplo sodio y potasio; las sales multivalentes de metales alcalino-térreos, por ejemplo, calcio y las sales de otros metales multivalentes, por
10 ejemplo, cinc o plomo. Los metales que favorecen la actividad de este tipo de iniciador de polimerización, y son por consiguiente inadecuados para uso como radical positivo, son conocidos en la técnica, y probablemente los ejemplos más comunes son el cobre y la plata.

15 Algunos ejemplos de los compuestos que contiene esta insaturación etilénica son los ácidos oleico, linoleico, linolénico, ricinoleico, elosteárico, los ácidos derivados de los aceites de pescado y los ácidos dicarboxílicos que tienen radicales de alqueno, tales como el ácido n-dodecenil succínico. Tales compuestos tienen índice de yodo mensurables. Los compuestos adecuados tienen índices de yodo desde 10 a 200 centigramos por gramo.



5 El compuesto puede derivarse convenientemente de aceites secantes y aceites semisecantes, o de derivados de estos aceites. Por aceites secantes y aceites semisecantes se entiende aceites vegetales o animales, y ciertas otras sustancias líquidas que, por acción del oxígeno del aire, son convertidos en un material resinoso seco y duro. Algunos ejemplos son los aceites grasos naturales, por ejemplo los aceites de madera de China, de oiticica, de linaza, de semilla de algodón, de perrilla, los aceites de pescado no saturados, de semilla de tabaco, de semilla de girasol, de semilla de cártamo y de soja. Estos aceites son los triésteres de ácidos de C₁₂-C₂₂ insaturados y glicerina.

15 Los aceites secantes y aceites semisecantes incluyen por ejemplo las sustancias no saturadas parcialmente sintéticas, tales como el aceite de ricino deshidratado que tiene una estructura de triglicérido; sustancias completamente sintéticas, tales como los ésteres de ácidos no saturados de C₁₂-C₂₂ y polioles diferentes de la glicerina; los aceites parcialmente oxidados conocidos por aceites soplados, y los aceites parcialmente polimerizados conocidos por aceites espesados.

25 El compuesto puede ser un ácido de aceite secante o semisecante, derivado del aceite por saponificación. Puede ser un aducto del aceite, o del ácido del aceite o éster del ácido del aceite, con un ácido dicarboxílico acíclico olefinicamente no saturado. En los casos más adecuados, el ácido dicarboxílico acíclico olefinicamente no saturado es un ácido dicarboxí-

30



lico alfa, beta-etilénicamente no saturado o un anhídrido del mismo, por ejemplo los ácidos maleico, fumárico, aconítico, itacónico y maleico sustituido por alcohol, que tiene menos de 10 átomos de carbono en cualquier cadena no interrumpida. Las condiciones de formación del aducto y las reacciones implicadas son muy conocidas, y se denominan comunmente maleinización de los aceites secantes. Han sido descritas por ejemplo, en la Patente Británica 1.018.032.

Otros ejemplos de estos compuestos son los ácidos de aceite secantes parcialmente polimerizados, por ejemplo, los ácidos dímeros y trímeros del tipo producido por la Victor Wolf Ltd., por ejemplo. Los procedimientos y condiciones de formación de estos ácidos son muy conocidos, así como sus propiedades, y han sido descritos, por ejemplo por L. F. Byrne B. Sc., F.R.I.C., Paint Technology, Vol. 26, Nº 3, Págs. 28-38 (1962).

Además de aumentar la "duración en el recipiente", varios compuestos aumentan también la estabilidad de las composiciones antes de su adición a agua. Durante el almacenamiento, las composiciones tienen tendencia a que la carga y el iniciador de polimerización que están en suspensión sedimenten, formando un paso duro, que es difícil de dispersar de nuevo. La presencia de compuestos particulares, por ejemplo los ácidos de aceites secantes parcialmente polimerizados, tales como el Dimac S (marca registrada) reduce esta tendencia.

En los ejemplos siguientes se ilustran las composiciones, que pueden curar por el agua, de poliéster/carga inorgánica, según la presente invención.



Ejemplo 1

Tres resinas de poliéster no saturado, A, B y C, que tenían los constituyentes generales que más adelante se indican, fueron condensadas, cada una de ellas, hasta un índice de ácido de aproximadamente 30 miligramos de hidróxido de potasio por gramo, y fueron disueltas en estireno, para dar una disolución de 65 por ciento en peso, que contenían hidroquinona con inhibidor.

La resina de poliéster (A) es formada condensando una mezcla de anhídridos ftálico y maleico con una mezcla de glicoles de propileno y dietileno.

La resina de poliéster (B) es formada condensando una mezcla de anhídridos ftálico y maleico con dietileno glicol.

La resina de poliéster (C) es formada condensando anhídridos ftálico y maleico con glicoles de propileno y polietileno.

Las composiciones que pueden curar o endurecerse por el agua, basadas en estos sistemas de resina de poliéster/estireno, fueron preparadas según la siguiente receta:

Disolución de resina de poliéster no saturado/estireno (65% en peso de resina de estireno)	60 partes en peso
Cemento Hydracrete (marca registrada).....	40 partes en peso
Compuesto con un grupo ácido o anhídrido y un grupo alifático y/o alicíclico de C ₁₀ -C ₁₂	2 partes en peso
Persulfato de amonio.....	2 partes en peso



A partir de cada una de las resinas de poliéster A, B y C fueron preparadas composiciones que tenían la receta anterior y los compuestos alifáticos y/o alicíclicos que tenían de 10 a 60 átomos de carbono enumerados en la Tabla 1 fueron sometidos a ensayo en cada una de las composiciones en la proporción dada. A cada composición se añadieron 9 partes en peso de agua, y se determinó su "duración en el recipiente" de la forma siguiente:

Se prepararon muestras de 204 gramos de las composiciones anteriormente mencionadas en un vaso de polietileno seco de 400 ml., y fueron agitadas a aproximadamente 18°C con una espátula de lámina, de 2,5 cm de ancho, hasta formar una masa homogénea. Después se añadieron 18 ml. de agua, y la mezcla total fue agitada a 18°C con la espátula hasta ser homogénea. 50 gramos aproximadamente de la mezcla fueron vertidos en un molde de poli(cloruro de vinilo) de 10,2 cm x 5,1 cm x 0,63 cm de profundidad, colocado sobre una placa de vidrio previamente tratada con un agente separador o desmoldeante adecuado, por ejemplo grasa de silicona. La mezcla restante en el vaso y la masa colocada se dejaron reposar a aproximadamente 18°C. El contenido del vaso fue agitado suavemente a intervalos de aproximadamente 5 minutos con la espátula. Al principio, la mezcla era poco viscosa y podía ser agitada muy fácilmente, pero gradualmente fue espesándose hasta que casi era incapaz de fluir y extenderse. Después la mezcla se hizo demasiado espesa para extenderse y fluir con facilidad, y finalmente formó un gel gomoso blando. Se tomó como "duración



27

5

en el recipiente" el tiempo transcurrido desde la adición de agua hasta el momento en que la mezcla casi no podía ser revuelta y extendida con la espátula. Las piezas coladas curadas fueron examinadas a mano una vez separadas del molde y la placa de vidrio. Las piezas coladas preparadas a partir de las composiciones que contenían las resinas B y C eran particularmente duras y tenaces pasadas 24 horas.



27

TABLA 1

	"Duración en el recipiente" de la composición, en minutos a 18°C.		
	Resina A	Resina B	Resina C
Compuesto con grupos alifáticos y/o alicíclicos de 10 a 60 átomos de carbono, que contienen insaturación capaz de ser oxidada al aire	30	21	32
Control 1. Ningún compuesto	30	21	32
Control 2. Con ácido esteárico que no tiene insaturación oxidable	30	21	32
Acido oleico	52	62	58
Acidos grasos de soja	HE	HE	62
Acidos grasos de nuez molida	50	59	70
Acidos grasos de aceite de linaza	60	63	78
Acidos grasos de tallol (aceite de las aguas residuales de la fabricación de pasta de madera)	60	54	80
Acidos grasos de aceite de madera de China	60	75	80
Acidos grasos de aceite de ricino deshidratado	66	57	80
Acidos grasos de aceite de linaza soplado (1)	55	50	45
Acidos grasos de aceite de linaza espesado (2)	72	70	76
Anhidrido n-dodecenil succínico	70	104	66
"Dimeric Acid" (Acido dilinoleico) (Marca registrada de la Victor Wolf Ltd.)	100	115	108

TABLA 1

Compuesto con grupos alifáticos y/o alicíclicos de 10 a 60 átomos de carbono, que contienen insaturación capaz de ser oxidada al aire	"Dur de tos Res:
Control 1. Ningún compuesto	30
Control 2. Con ácido esteárico que no tiene insaturación oxidable	30
Acido oleico	50
Acidos grasos de soja	N
Acidos grasos de nuez molida	50
Acidos grasos de aceite de linaza	60
Acidos grasos de tallol (aceite de las aguas residuales de la fabricación de pasta de madera)	60
Acidos grasos de aceite de madera de China	6
Acidos grasos de aceite de ricino deshidratado	6
Acidos grasos de aceite de linaza soplado (1)	5
Acidos grasos de aceite de linaza espesado (2)	7
Anhídrido n-dodecenil succínico	7
"Dimeric Acid" (Acido dilinoleico) (Marca regtda. de la Victor Wolf Ltd.)	10

27



TABLA 1

Compuestos alifáticos y/o
de hasta 60 átomos de
carbono que tienen insaturación
revelada al aire

"Duración en el recipiente"
de la composición, en minu-
tos a 18°C.

	<u>Resina A</u>	<u>Resina B</u>	<u>Resina C</u>
Compuesto	30	21	32
ácido esteárico que tiene insaturación revelada	30	21	32
	52	62	58
soja	NE	NE	62
nuez molida	50	59	70
aceite de linaza	60	63	78
tallol (aceite de resinas de la fabrica- madera)	60	54	80
aceite de madera	60	75	80
aceite de ricino	66	57	80
aceite de linaza	55	50	45
aceite de linaza	72	70	76
ácido succínico	70	104	66
ácido dilinoleico) de la Victor Wolf	100	115	108



TABLA 1 (continuación)

Anhidrido de Dimeric Acid (Marca registrada de Victor Wolf Ltd.)	NE	NE	69
Aceite de linaza maleinizado al 24%	80	54	38
Aceite de semilla de cártamo fumarizado al 15%	85	75	72
Master metílico fumarizado de ácidos grasos de cártamo	75	76	55
Ácidos grasos de aceite de linaza maleinizado al 24%	NE	46	45

- 16 -

- 16 -

TABLA 1 (continuación)

Anhídrido de Dimeric Acid (Marca regtda. de Victor Wolf Ltd.)	III
#Aceite de linaza maleinizado al 24%	80
+Aceite de semilla de cártamo fuma- rizado al 15%	81
+Ester metílico fumarizado de áci- dos grasos de cártamo	71
+Ácidos grasos de aceite de linaza maleinizado al 24%	II



A 1 (continuación)

Acid (Marca lf Ltd.)	NE	NE	69
leinizado al	80	54	38
e cártamo fuma-	85	75	72
rizado de áci-	75	76	55
o			
eite de linaza	NE	46	45



NE = No examinado

5 (1) Los ácidos grasos de aceite de linaza soplado eran los ácidos grasos obtenidos por saponificación de aceite de linaza soplado de una viscosidad del aceite de 30 poises a 25°C.

(2) Los ácidos grasos de aceite de linaza espesado eran los ácidos grasos obtenidos por saponificación de aceite de linaza espesado de una viscosidad del aceite de 150 centistokes o centiestokios a 25°C.

10 * El aceite de linaza, o ácido de aceite de linaza, maleinizado, se refiere a un aducto de 24 partes en peso de anhídrido maleico y 76 partes en peso de aceite de linaza o su ácido graso correspondiente.

15 † El aceite fumarizado, o éster del ácido de aceite fumarizado, se refiere a un aducto de 15 partes en peso de ácido fumárico y 85 partes en peso de aceite o de éster del ácido del aceite.

Ejemplo 2

20 Se preparó una composición, endurecible o curable por acción del agua, de poliéster/carga inorgánica, de la forma descrita en el ejemplo 1, empleando la resina A de poliéster no saturado y aceite de linaza maleinizado al 24% como compuesto con un grupo ácido o anhídrido y un grupo alifático y/o alicíclico.

25 Como comparación, fueron preparadas dos composiciones similares, que se diferenciaban en que el aceite de linaza maleinizado fue sustituido por una cantidad equivalente de aceite de linaza, en un caso, y de anhídrido maleico en el otro caso. Se añadieron 9 partes

27



en peso de agua a cada una de las composiciones, que fueron examinadas empleando el mismo procedimiento explicado para el Ejemplo 1.

5 Los datos obtenidos en estos experimentos se dan en la Tabla 2, y demuestran que ni el aceite de linaza ni el anhídrido maleico estudiados como comparación proporcionan un aumento de la "duración en el recipiente".

TABLA 2

Partes en peso por 100 partes de poliéster y monómero no saturado

10	Aceite de linaza maleinizado al 24%	Aceite de linaza	Anhídrido maleico	Duración en el recipiente (Min. a 18°C)
	Control (cero)	Control (cero)	Control (cero)	30
	3,33	-	-	80
15	-	2,5	-	23
	-	-	0,83	23
	-	2,5	0,83	20

Ejemplo 3

20 Fue preparada una resina de poliéster no saturado a partir de anhídridos maleico y ftálico y glicoles de propileno y polietileno, condensados hasta un índice de ácido de aproximadamente 30 miligramos de KOH/gramo.



27

La resina fue disuelta en estireno hasta dar una disolución del 65% en peso, que contenía hidroquinona como inhibidor.

De la forma explicada en el Ejemplo 1, fueron preparadas composiciones, endurecibles o curables por acción del agua, basadas en esta disolución de resina de poliéster/estireno, empleando varias cantidades de Acido Dimérico (Dimeric Acid) (Marca de fábrica registrada) como compuesto con grupos ácidos o anhídridos no saturados alifáticos y/o alicíclicos, de C₁₀-C₆₀. Se añadieron 9 partes en peso de agua a cada una de las composiciones, que fueron examinadas por el mismo procedimiento explicado en el Ejemplo 1.

Los datos obtenidos en estos experimentos se dan en la Tabla 3.

TABLA 3

Tanto por ciento en peso de Acido Dimérico (Dimeric Acid) añadido, con respecto al peso de resina de poliéster y monómero no saturado. Duración en el recipiente, en minutos a 180°C.

0 (Control)	40
0,83	78
1,66	87
2,5	120
3,33	120
5,0	120
8,33	130
10,00	130

27 FEB



Las piezas coladas hechas a partir de estas composiciones eran duras y tenaces pasadas 24 horas.

Ejemplo 4

Fue preparada una resina de poliéster no saturado a partir de anhídrido maleico, anhídrido ftálico, glicol de propileno y dietileno glicol, y condensados hasta un índice de ácido de 28 mg. de KOH/gramo. La resina fue disuelta en estireno hasta obtener una disolución de 65% en peso, que contenía hidroquinona como inhibidor.

De la forma explicada en el Ejemplo 1, fueron preparadas composiciones endurecibles o curables por medio del agua, basadas en esta disolución de resina de poliéster/estireno, empleando varias cantidades de Acido Dimérico (Dimeric Acid) (marca de fábrica registrada) como compuesto con grupos de ácido o anhídrido no saturados alifáticos y/o alicíclicos con $C_{10}-C_{60}$. Se añadieron 9 partes en peso de agua a cada una de las composiciones, que fueron examinadas por el mismo procedimiento explicado en el Ejemplo 1.

Los datos de estos experimentos se dan en la Tabla 4.



TABLA 4

Tanto por ciento en peso de Acido Dimérico (Dimeric Acid) añadido, con respecto al peso de resina de poliéster y monómero no saturado

Duración en el recipiente, en minutos a 18°C

5	0 (Control)	57
	0,3	100
	0,4	120
	0,5	130

10 Las piezas coladas hechas a partir de estas composiciones eran duras y tenaces pasadas 24 horas.

Ejemplo 5

15 Se preparó una composición endurecible o curable por el agua, de la forma que se explica a continuación, utilizando la resina C de poliéster no saturado, tal como se explica en el Ejemplo 1.

20	Disolución de resina de poliéster no saturado/estireno (65% en peso de resina en estireno)	60 partes en peso
	Cemento Hydracrete (Marca de fábrica registrada)	20 partes en peso
	Acido Dimérico (Dimeric Acid, marca de fábrica registrada)	1 parte en peso
	Persulfato de amonio	2 partes en peso

La "duración en el recipiente" de esta composición a 18°C después de la adición de 4,5 partes en peso



27

de agua, fue determinada de la forma explicada en el Ejemplo 1, y se encontró que era de 170 minutos. La "duración en el recipiente" de una composición de control, a 18°C, no añadiendo el Acido Dimérico (Dimeric Acid, marca de fábrica registrada) fue de 38 minutos. Las piezas coladas hechas a partir de estas composiciones eran duras y frágiles, pasadas 24 horas.

Ejemplo 6

De la forma explicada en el Ejemplo 1 se preparó una composición endurecible o curable por el agua, utilizando la resina C de poliéster no saturado descrita en el Ejemplo 1 y Acido Dimérico (Dimeric Acid, marca de fábrica registrada) como ácido o anhídrido no saturado alifático y/o alicíclico de C₁₀-C₆₀.

Fueron curadas muestras de esta composición empleando diferentes cantidades de agua, y se determinaron sus "duraciones en el recipiente" a 18°C, de la forma explicada en el Ejemplo 1. Exactamente de la misma manera fueron curadas muestras de la composición de control, que no contenía Acido Dimérico, y se determinaron sus "duraciones en el recipiente".

Los resultados de estos experimentos se dan en la Tabla 5.



TABLA 5

Peso de agua añadida por 100 partes en peso de carga hidráulica	Duración en el recipiente a 18°C, en minutos	
	Composición de control (sin Acido Dimérico)	Composición (con Acido Dimérico)
6,25	45	180
11,25	34	150
22,5	32	108
33,75	28	76

5

10

Las piezas coladas hechas con estas composiciones eran duras y ténaces pasadas 24 horas.

Ejemplo 7

15

Se prepararon composiciones endurecibles o curables por el agua, empleando la resina C de poliéster descrita en el Ejemplo 1, y de la forma y en las proporciones explicadas en dicho Ejemplo 1.

De la forma explicada en el Ejemplo 1, se determinó la "duración en el recipiente" de cada una de las composiciones, y los resultados de este experimento se dan en la Tabla 6.

27 FEB



TABLA 6

Compuesto con grupos alifáticos y/o alicíclicos de C₁₀-C₆₀ que contienen insaturación capaz de ser oxidada a temperatura ambiente, o sal de metal del mismo.

Duración en el recipiente, en minutos a 18°C

5	Ninguno (Control)	32
	Acido oleico	58
	Acido Dimérico (dimeric Acid, marca de fábrica registrada de la Victor Wolf Ltd)	108
	Oleato de potasio	58
10	Oleato de sodio	50
	Oleato de calcio	60
	Sal de potasio de Acido Dimérico	81
	Oleato de cinc	70
	Oleato de plomo	120

15 Las piezas coladas hechas a partir de estas composiciones eran duras y tenaces pasadas 24 horas.

20 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña el día 20 de Enero de 1967, bajo el núm. 3128/67, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años son los siguientes:

5 1.- Un método para preparar una composición de poliéster/carga hidráulica inorgánica que puede curar por medio de agua, que comprende mezclar un poliéster insaturado polimerizable, un monómero etilénicamente insaturable copolimerizable con dicho poliéster, una
10 carga hidráulica inorgánica que después de haber sido agitada con agua muestra o induce una reacción alcalina y se transforma por curado en una masa sólida, un iniciador de polimerización soluble en agua que no inicia la polimerización del monómero no saturado y el poliéster
15 en ausencia sustancial de agua, pero que se hace activo en condiciones alcalinas y 0,1 a 20% en peso, con respecto al peso combinado del poliéster y el monómero no saturado, de un compuesto que tiene al menos un grupo ácido o anhídrido y un grupo alifático y/o alicíclico de 10 a 60 átomos de carbono, que contiene insaturación, capaz de ser oxidado en aire a temperatura ambiente, o una sal del mismo en la que el radical positivo
20 no favorece la actividad del iniciador de polimerización.

25 2.- Un método según la reivindicación 1, en el que el peso combinado de poliéster no saturado y monómero copolimerizable con él, en relación con el peso total de la composición está en el intervalo de 25 a

27.3.1969



21 MAR 1969

85 por ciento.

3.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el peso de carga hidráulica inorgánica está en el intervalo de 15 a 75%.

5

4.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la carga hidráulica inorgánica es un cemento o aglomerante hidráulico.

10

5.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto que tiene al menos un grupo ácido o anhídrido y un grupo alifático y/o alicíclico de 10 a 60 átomos de carbono, es un ácido de aceite secante parcialmente polimerizado.

15

6.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el iniciador de polimerización soluble en agua es un sistema redox iniciador de polimerización, que forma radicales libres, que comprende por una parte un compuesto rico en oxígeno, y por otra parte un agente reductor del mismo.

20

7.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se añade una proporción de agua que varía entre 5 y 40% en peso, en relación con el peso de carga hidráulica inorgánica.

8.- Un método para preparar una composición de poliéster/carga hidráulica inorgánica.

