

360352⁸



COMO DIVISIONAL DE LA PATENTE DE INVENCION 346.795 del 4-11-67

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INTRODUCCION

SOLICITANTE: THE DOW CHEMICAL COMPANY.

RESIDENCIA: 929 East Main Street, MIDLAND, MICHIGAN,
Estados Unidos.

ENUNCIADO: "UN METODO DE PRODUCCION DE UNA COMPOSICION DE RESINA TERMOENDURECIBLE".

Prioridad: Patente estadounidense n.º 605,603 del 29-12-1966



1 po ácido carboxílico y si se desea (2) condensando de nuevo
los grupos hidroxilo secundarios contenidos en el producto
de reacción anterior con un anhídrido de ácido dicarboxíli-
5 co para producir grupos semi-éster colgantes. La resina de
éster vinílico resultante puede mezclarse entonces con un
monómero polimerizable que contenga un grupo $>C=CH_2$.

El presente invento también se refiere a un método
para espesar rápidamente las resinas de éster vinílico ter-
moendurecibles aquí definidas, a las composiciones resultan-
10 tes y a los artículos producidos con las mismas. Más parti-
cularmente, el espesamiento rápido se consigue mezclando
(A) un óxido o hidróxido metálico, en el que el metal se
selecciona entre el Grupo II del sistema periódico y (B)
una cantidad catalítica de agua con (C) una composición de
15 resina de éster vinílico como la definida en esta memoria.

El espesamiento de las resinas útiles en la prepara-
ción de artículos plásticos reforzados requiere frecuente-
mente hasta dos semanas o más para alcanzar el estado físi-
co deseado. También con demasiada frecuencia, el espesamien-
20 to durante este periodo de tiempo es debido también a la
polimerización o curado parciales de la resina, cosa no de-
seable. En los intentos de producir estas resinas espesadas
se ha recurrido a la adición a la resina de ingredientes
inertes como aerogel de sílice o agentes espesadores orgá-
25 nicos. No obstante, tales productos espesados son pegajosos,
tienen poca resistencia y limitan la capacidad del fabrican-
te de variar las propiedades de la resina curada.

Por ejemplo, en la patente estadounidense nº 2.528.209
se ha propuesto incorporar óxido magnésico a las resinas
30 de poliéster insaturadas mezcladas con estireno y otros



1 monómeros polimerizables. Aunque se produce el espesamiento,
to, es relativamente lento incluso cuando se emplean tempe-
raturas elevadas. Además, el efecto de espesamiento es pro-
ducido únicamente por el óxido magnésico; otros óxidos o
5 hidróxidos básicos son inoperantes. También se ha propues-
to en la patente inglesa nº 949.869 la introducción de me-
joras por formación de aductos de Diels-Alder de antraceno
y los ácidos dicarboxílicos α, β -olefínicamente insaturados
utilizados en la preparación del poliéster insaturado. No
10 obstante, incluso después de un tratamiento de 4 horas a
70°C, todavía se requieren de unos 3 a 5 días para completar
el proceso de espesamiento cuando se emplea óxido de magne-
sio u óxido de berilio.

15 El presente invento también comprende por lo tanto un
nuevo método para espesar rápidamente una mezcla de las re-
sinas de éster vinílico aquí descrita, mezclándola con una
cantidad catalítica de agua en combinación con un óxido o
hidróxido metálico, donde el metal está seleccionado entre
el Grupo II del sistema periódico. Es significativo que
20 cuando no se encuentra presente nada de agua, no se produce
este rápido espesamiento y las composiciones de resina pue-
den permanecer fluidas incluso después de estar en reposo
durante varios días. En contraste con los días e incluso
semanas requeridos por los métodos de espesamiento de la
25 técnica anterior, la acción de espesamiento del presente
invento ocurre frecuentemente en cuestión de minutos.

Otra característica es que, en muchos casos, el espe-
samiento rápido produce un sólido firme, relativamente no
pegajoso, que puede ser almacenado, manipulado, cortado al
30 tañado deseado, etc., antes de la operación de curado final.



1 Además se obtienen efectos de espesamiento similares en las aplicaciones en las que la resina de éster vinílico se utiliza sin monómero polimerizable.

5 En la preparación de las resinas de éster vinílico de este invento puede emplearse cualquiera de los poliepóxidos conocidos. Son poliepóxidos útiles los poliéteres glicidílicos de alcoholes polihídricos y fenoles polihídricos, los epoxi-novolacs, ácidos grasos o ácidos de aceites secantes epoxidados, diolefinas epoxidadas, ésteres de ácidos di-insaturados epoxidados, poliésteres insaturados epoxidados y mezclas de los mismos siempre que contengan más de un grupo epóxido por molécula. Los poliepóxidos pueden ser monómeros o polímeros.

10 Dentro de los límites de este invento pueden hacerse fácilmente una serie de modificaciones de los poliepóxidos. Es posible aumentar el peso molecular del poliepóxido mediante reactivos polifuncionales que reaccionan con el grupo epóxido y sirven para unir dos o más moléculas de poliepóxido. Por ejemplo, puede hacerse reaccionar un ácido dicarboxílico con un diepóxido, tal como el éter diglicidílico de un bisfenol, de tal forma que se unan 2 o más moléculas de diepóxido y todavía conserven grupos epóxido terminales. Otros reactivos polifuncionales son los di-isocianatos, los anhídridos de ácido dicarboxílico y los reactivos que contengan grupos funcionales que reaccionen con el grupo epóxido.

15 Cuando se seleccionan los fenoles polihídricos para preparar el poliepóxido, son posibles muchas realizaciones estructurales. Los poliepóxidos preparados a partir de fenoles polihídricos pueden contener el grupo estructural

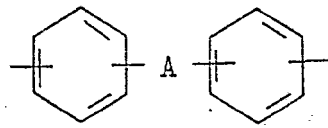
20

25

30



1



5

donde A es $\begin{matrix} R_5 \\ | \\ -C \\ | \\ R_6 \end{matrix}$, $-S-$, $-S-S-$, $\begin{matrix} O & O \\ || & || \\ -S- & o-S- \\ || & \\ O & \end{matrix}$ u $-O-$; siendo R_5 y R_6

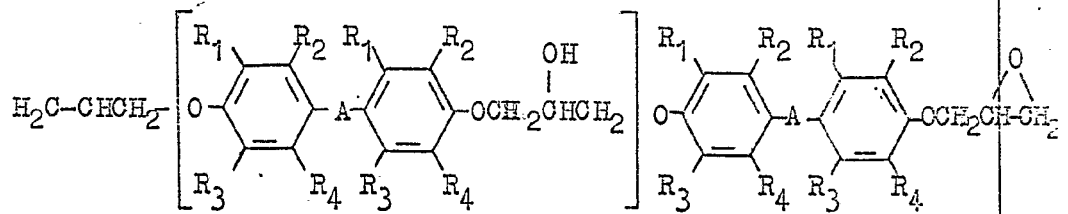
un H o un grupo alquilo inferior tal como metilo o etilo.

Un grupo particularmente adecuado son los éteres poliglicídicos de los fenoles polihídricos, para los cuales la mejor forma de caracterizarlos es su índice de epóxido medio

10

n. El índice de epóxido medio n está relacionado con la longitud de la cadena de las moléculas individuales de poliepóxido y es una medida de la longitud de cadena media de todas las moléculas de la resina. El índice n se describe mejor haciendo referencia a la siguiente fórmula:

15



20

donde A puede ser $\begin{matrix} R_5 \\ | \\ -C \\ | \\ R_6 \end{matrix}$, $-S-$, $-S-S-$, $\begin{matrix} O & O \\ || & || \\ -S- & -S- \\ || & \\ O & \end{matrix}$ u $-O-$. Los radicales R_1 , R_2 , R_3 y R_4 pueden ser H o un halógeno y R_5 y R_6 pueden ser H o un grupo alquilo inferior tal como metilo

25

o etilo. En la fórmula, n es un número entero comprendido entre 0 y 20 o incluso más alto, pero como la resina poliepóxida está constituida por una mezcla de moléculas, siendo n = 0 en unas, n = 1 en otras o incluso más, el valor calculado de n para la resina es generalmente un número frac-

30



1 cionario en lugar de entero. Este valor de n calculado para
una resina poliepóxida es denominado, para los fines de es-
te invento, el índice de epóxido medio n .

5 El índice n se calcula fácilmente a partir del peso
equivalente de epóxido determinado analíticamente. Teórica-
mente, cuando $n = 0$, la molécula de poliepóxido tiene un
peso molecular de 340 aproximadamente (cuando $A =$ isopropi-
lideno; R_1, R_2, R_3 y R_4 son H) y un peso equivalente epó-
xido de 170. Cuando $n = 1$, el peso molecular asciende a
10 624 aproximadamente y un peso equivalente epóxido de 312.
Existe una diferencia de 142 aproximadamente en el peso
equivalente cuando n aumenta de 0 a 1 y este incremento pue-
de ser utilizado para calcular el índice epóxido medio n
para la resina. Por ejemplo, si un poliepóxido de la fórmu-
15 la específica anterior tiene un peso equivalente epóxido
de 190, el índice de epóxido medio n calculado es $20/142 =$
 $0,14$. Puede hacerse un cálculo análogo para otros poliepó-
xidos que respondan a la fórmula general anterior.

20 Estos éteres poliglicidílicos de fenoles polihídricos
con la fórmula anterior, con un índice de epóxido medio n
comprendido entre 0,20 y 2,0 son los poliepóxidos preferi-
dos. Generalmente estos poliepóxidos se preparan haciendo
reaccionar por lo menos alrededor de 2 moles de una epiha-
lohidrina con 1 mol del fenol polihídrico y una cantidad
25 suficiente de un compuesto alcalino para combinarse con el
halógeno de la halohidrina. La elección de resinas novolac
conduce a una clase independiente perfectamente reconocida
de resinas epoxi-novolac. Otras modificaciones son bien
conocidas por los expertos en la técnica.

30 Además también es del dominio público que las pro-



1 propiedades retardantes de la combustión pueden obtenerse me-
diante la introducción de fósforo y halógeno en la propia
resina epóxida o mediante la selección de cargas, diluyen-
tes, agentes de curado y similares que contribuyen a comu-
5 nicar propiedades retardantes de la combustión. Por ejem-
plo; utilizando tetrabromo-bisfenol A pueden introducirse
en la resina grandes proporciones de bromo.

Los poliepóxidos citados como diolefinas epoxidadas,
ácidos grasos epoxidados, etc., se preparan generalmente
10 por el conocido método del perácido, en el que la reacción
es de epoxidación de compuestos con dobles enlaces aisla-
dos, a una temperatura controlada, de forma que el ácido
resultante del perácido no reaccione con el grupo epóxido
resultante para formar uniones éster y grupos hidroxilo.
15 La preparación de poliepóxidos por el método del perácido
está descrita en diversas revistas y patentes y pueden ser
convertidos en poliepóxidos todos los compuestos como bu-
tadieno, linoleato de etilo, aceites secantes poli-insatu-
rados o ésteres de aceites secantes.

20 Aunque el invento es aplicable a los poliepóxidos en
general, los poliepóxidos preferidos son poliéteres glici-
dídicos de alcoholes polihídricos o fenoles polihídricos
con un peso de 150 a 2000 por cada grupo epóxido. Estos po-
liepóxidos se preparan habitualmente haciendo reaccionar
25 por lo menos unos 2 moles de una epihalohidrina o glicerol-
dihalohidrina con un mol del alcohol polihídrico o de fe-
nol polihídrico y una cantidad suficiente de un álcali
cáustico para combinarse con el halógeno de la halohidrina.
Los productos se caracterizan por la presencia de más de
30 un grupo epóxido, es decir un número de equivalentes de



1 1,2-epoxi superior a 1.

Los ácidos monocarboxílicos etilénicamente insatura-
dos adecuados para reaccionar con el poliepóxido son los
ácidos monocarboxílicos α,β -insaturados y los semiésteres
5 hidroxialquilacrílicos o metacrílicos de ácidos dicarboxí-
licos. Los ácidos monocarboxílicos α,β -insaturados son el
ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotónico
y el ácido cinámico. De preferencia el grupo hidroxialqui-
lo de los semiésteres acrílicos o metacrílicos contiene de
10 2 a 6 átomos de carbono e incluye grupos tales como hi-
droxietilo, β -hidroxipropilo y β -hidroxibutilo. También se
pretende incluir los grupos hidroxialquilo en los que se
encuentra presente un oxígeno etéreo. Los ácidos dicarboxí-
licos pueden ser saturados o no saturados. Entre los áci-
15 dos saturados se incluyen el ácido ftálico, ácido cloréndi-
co, ácido tetrabromoftálico, ácido adípico, ácido succínico
y ácido glutárico. Entre los ácidos dicarboxílicos no sa-
turados se encuentran el ácido maleico, ácido fumárico,
ácido citracónico, ácido itacónico, ácidos maleico o fumar-
20 co halogenados y ácido mesacónico. Pueden utilizarse mez-
clas de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados.

De preferencia los semiésteres se preparan haciendo
reaccionar cantidades prácticamente equimoleculares de un
acrilato o metacrilato de hidroxialquilo con un anhídrido de
25 ácido dicarboxílico. Los anhídridos insaturados preferidos
son el anhídrido maleico, el anhídrido citracónico y el an-
hídrido itacónico y los anhídridos saturados preferidos
son el anhídrido ftálico, el anhídrido tetrabromoftálico
y el anhídrido cloréndico. Es conveniente añadir un inhibi-
30 dor de polimerización, tal como el éter metílico de hidro-



1 quinona o la propia hidroquinona, puesto que en la prepara-
ción de los semi-ésteres son útiles las temperaturas ele-
vadas. La temperatura de reacción puede variar entre 20° y
150°C, pero preferiblemente entre 80° y 120°C.

5 El poliepóxido se hace reaccionar con el ácido mono-
carboxílico etilénicamente insaturado con o sin disolvente,
a una temperatura comprendida entre 20° y 120°C. La reac-
ción también puede transcurrir en presencia o ausencia de
10. catalizadores adecuados, tales como alcoholatos, aminofeno-
les terciarios u otros conocidos en la técnica. Preferible-
mente el poliepóxido se agrega en cantidad suficiente para
proporcionar de 0,8 a 1,2 equivalentes de epóxido por equi-
valente de ácido carboxílico. La reacción se prosigue has-
ta que el contenido en ácido (como -COOH) desciende hasta
15 menos del 2 % en peso.

El producto de reacción de poliepóxido y ácido mono-
carboxílico etilénicamente insaturado conteniendo grupos
hidroxilo secundarios puede hacerse reaccionar posterior-
mente con 0,1 a 1,2 moles de anhídrido de ácido dicarboxí-
20 lico por equivalente de epóxido. El anhídrido de ácido di-
carboxílico puede seleccionarse entre los anhídridos de
ácido dicarboxílico saturado o insaturado previamente ci-
tados o mezclas de los mismos. Es adecuada una temperatura
de reacción comprendida entre 25° y 150°C, pero se prefie-
re una temperatura de 80° a 120°C. Puede añadirse favora-
25 blemente un inhibidor de la polimerización vinílica ade-
cuado, tal como el éter metílico de la hidroquinona o la
propia hidroquinona y similares. Una vez completada la
reacción, la mezcla se enfría y el monómero polimerizable
30 puede mezclarse con la misma.



1 Entre las muchas clases conocidas de monómeros viní-
licos se encuentra una amplia selección de monómeros po-
limerizables que contienen el grupo $>C=CH_2$. Son espe-
cies representativas los compuestos vinil-aromáticos que
5 incluyen monómeros tales como estireno, viniltolueno, es-
tirenos halogenados y divinilbenceno.

10 Otros monómeros valiosos son los ésteres metílico,
etilico, isopropílico y octílico de los ácidos acrílico o
metacrílico, el acetato de vinilo, el maleato de dialilo,
el fumarato de dimetalilo, los monómeros ácidos como el
ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotonico,
y los monómeros amídicos como la acrilamida y las N-al-
quilacrilamidas y mezclas de los mismos.

15 Los monómeros polimerizables conteniendo el grupo
 $>C=CH_2$ preferidos son estireno, viniltolueno, orto-,
meta- y para-haloestirenos, vinilnaftaleno, los diversos
estirenos α -sustituídos, así como los diversos estirenos
di-, tri- y tetra-halogenados y los ésteres de los ácidos
acrílico, metacrílico y crotonico incluídos los ésteres
20 de alcoholes saturados y los ésteres hidroxialquílicos.

25 La interesante propiedad de espesamiento rápido ci-
tada anteriormente se obtiene cuando se combina óxido mag-
nético finamente dividido y una cantidad catalítica de
agua con una mezcla de la resina de éster vinílico conte-
niendo grupos ácido carboxílico reactivos y un monómero
polimerizable conteniendo un grupo $>C=CH_2$. La mezcla de
óxido magnésico, sin agua, con la composición de resina
de éster vinílico, como se había propuesto previamente,
no consigue producir un espesamiento rápido, sino que so-
lamente produce un ligero aumento de la viscosidad del
30



1 fluido. El papel crítico e inesperado del agua fue demos-
trado utilizando una composición de resina en la que pre-
viamente solamente se había conseguido un ligero aumento
5 de la viscosidad mediante la adición de óxido magnésico,
y añadiendo agua a esta misma composición se consiguió el
espesamiento en cuestión de algunos minutos.

Las proporciones de óxido magnésico y agua con res-
pecto al contenido en ácido carboxílico reactivo de la com-
posición de resina influye sobre la velocidad de espesa-
10 miento. Se ha encontrado experimentalmente que para conse-
guir un espesamiento rápido son necesarios por lo menos
0,75 equivalentes de óxido magnésico (un peso molecular de
MgO contiene 2 equivalentes) por equivalente de ácido car-
boxílico (-COOH) y 0,25 equivalentes de agua (un peso mo-
15 lecular contiene 1 equivalente). Aumentando las proporcio-
nes anteriores desde 1/1 a 5/1 equivalentes por equivalen-
te de -COOH aumenta grandemente la velocidad de espesamien-
to. Por debajo de esta proporción de 1/1, el tiempo nece-
sario para que se produzca el espesamiento aumenta progre-
20 sivamente de forma espectacular. Por encima de la propor-
ción de 5/1, la velocidad de espesamiento se aproxima a un
valor constante. Para conseguir un espesamiento rápido es
preferible utilizar de 1 a 5 equivalentes de óxido magnési-
co por equivalente de -COOH y de 1 a 5 equivalentes de
25 agua por equivalente de -COOH. Para conseguir unas caracte-
rísticas de pegajosidad mínimas de la composición de resi-
na espesada, se prefiere una proporción similar de 1/1 a
5/1 equivalentes de óxido magnésico o de agua por equiva-
lente de -COOH.

30 Otros óxidos e hidróxidos metálicos funcionan de ma-

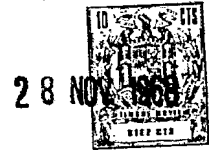


1 nera similar al óxido magnésico. Los óxidos de calcio y cinc
y los correspondientes hidróxidos de calcio y magnesio en
combinación con agua producen un rápido espesamiento. Entre
5 el grupo de óxidos e hidróxidos metálicos en los que el me-
tal está seleccionado entre el Grupo II del sistema periódico,
se prefiere el óxido magnésico.

La acción de espesamiento es función de la temperatura. A medida que la temperatura aumenta por encima de la
ambiente normal, la velocidad de espesamiento se hace más
10 rápida hasta que a 80°C se aproxima a un valor constante.
Aunque el espesamiento se produce a la temperatura ambiente,
el intervalo preferido de temperaturas es de 40-70°C.

Además, la concentración de grupos ácido carboxílico
libres influye sobre la velocidad de espesamiento y esta
15 concentración puede ser variada por la cantidad de monómero
polimerizable mezclado con la resina de éster vinílico, por
las proporciones de anhídrido de ácido dicarboxílico utilizado
en la última etapa de la preparación de la resina de
éster vinílico o utilizando poliepóxidos con pesos equivalentes
20 variables.

Se prepararon una serie de resinas y se mezclaron
con estireno hasta una concentración del 40 % en peso de
estireno, en las que la concentración de ácido carboxílico
reactivo se varió entre 0,9 y 4,2 % en peso (-COOH). Se
25 encontró que se producía una reducción espectacular en el
tiempo requerido para el espesamiento a medida que aumentaba
la concentración de grupos ácido carboxílico, aproximándose
la velocidad a un valor constante para concentraciones
de ácido carboxílico del orden de 4-5 % en peso. En general
30 se encontró que la concentración de ácido carboxílico míni-



1 ma preferida es generalmente del 2 %.

La composición de resinas de éster vinílico mezcladas puede estar constituida hasta por el 70 % en peso de monómero polimerizable que contenga el grupo $>C=CH_2$, siendo el resto del peso combinado dicha resina de éster vinílico. Preferiblemente, la composición de resina consta del 30-60 % en peso de dicho monómero y 70-40 % en peso de dicha resina de éster vinílico.

Aunque en muchas aplicaciones se prefiere mezclar la resina de éster vinílico con un monómero polimerizable, el presente invento no se limita a este caso. La resina de éster vinílico puede ser curada y polimerizada en ausencia del citado monómero y puede ser aplicada y utilizada en forma de soluciones en un disolvente no polimerizable, como se practica en ciertas operaciones de revestimiento.

De acuerdo con el presente invento, el curado de las composiciones de resina se realiza mediante la aplicación de calor y/o presión en presencia de un catalizador que forme radicales libres. Los catalizadores que pueden ser utilizados para el curado o polimerización son de preferencia los de tipo peróxido, como peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, hidroperóxido de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo, peróxido de metil-etil-cetona y persulfato potásico. La cantidad de catalizador añadida variará preferentemente entre 0,1 y 5 % en peso de reaccionantes. Las temperaturas empleadas pueden variar entre amplios límites, pero generalmente se encuentran comprendidas entre 20° y 250°C.

Además, puede conseguirse un curado más rápido de las composiciones de resinas termoendurecibles mediante la adición de agentes acelerantes tales como naftenato de plomo o



1 cobalto y dimetilanilina, generalmente a concentraciones comprendidas entre 0,1 y 5,0 % en peso.

5 El peso molecular relativamente bajo de las resinas de éster vinílico del presente invento junto con el rápido periodo de gelificación, elevada deformación térmica y rápida velocidad de curado de las composiciones de resinas termoendurecibles, proporcionan muchas ventajas y mejoras de las propiedades en una amplia variedad de aplicaciones.

10 Las piezas rellenas y coladas se fabrican adecuadamente mediante la adición de agentes de curado y agentes acelerantes adecuados a la composición de resina, seguido de vertido en un molde o pieza colada apropiados y curado a la temperatura ambiente. Para acelerar el curado puede aplicarse calor. Estas piezas coladas y curadas tienen una
15 excelente resistencia a la flexión y a la tracción, buena resistencia a los impactos y forman unas superficies duras y lisas.

20 Además, la viscosidad más baja que resulta en dichas composiciones de resina permite la incorporación de hasta el 75 % en peso o más de aditivos y cargas inertes tales como vidrio, limaduras metálicas y cargas inorgánicas como arena o arcilla. Las composiciones de resina, a pesar de esta elevada proporción de cargas, presentan excelentes ca-
25 racterísticas de fluidez en la operación de moldeo. Frecuentemente estas cargas se añaden para mejorar todavía más y variar las propiedades útiles de las composiciones curadas. Estos productos curados desarrollan una dureza, una resistencia mecánica y una resistencia a la intemperie y a los disolventes excelentes. Pueden añadirse con ventaja otros ad-
30 titivos comunmente utilizados, como pigmentos, agentes de des-

28 NOV 1968



1 moldeo y plastificantes.

Es de particular utilidad el uso del presente invento en la preparación de estructuras plásticas y laminadas reforzables. Los medios reforzantes pueden elegirse entre una gran variedad de materiales adecuados de todos conocidos tales como tejidos y guatas de vidrio, papel, papel de asbesto, mica y tejidos. Frecuentemente se utilizan cargas adecuadas, previamente descritas, para conseguir propiedades mejoradas. Por ejemplo, se sugiere el uso de arcillas en los casos en que se requieran mejores propiedades de resistencia a la intemperie. Además de las ventajas y mejoras en las propiedades ya citadas, este invento proporciona un mejor modo del vidrio y una mayor resistencia al agrietamiento causado por las deformaciones que las resinas de poliéster no saturado. Una característica particular de los compuestos preferidos descritos se refiere a las elevadas proporciones de cargas inertes, como arcilla de caolín, que pueden mezclarse con estas composiciones de resinas de éster vinílico. Esta característica, o nivel de aceptación de arcilla, se determina fácilmente porque añadiendo cantidades cada vez mayores de arcilla a la citada composición de resina, se alcanza un punto en el que la mezcla de arcilla con la composición de resina deja de ser fluida y no puede ser tratada.

25 Como se ha descrito previamente, la aceptabilidad de arcilla depende del índice de epóxido medio n del poliepóxido o mezclas de poliepóxidos utilizados en la preparación de las resinas de éster vinílico. Dentro del intervalo de valores de n de 0,20 a 2,0, pueden emplearse proporciones de carga inerte de hasta 70-75 % del peso de la formulación.

30



1 Un intervalo más adecuado de valores de n para el poliepó-
xido o mezcla de poliepóxidos es de 0,25 a 1,75. Debe en-
tenderse que la mezcla de poliepóxidos puede comprender más
de dos resinas.

5 Utilizando medios de mezcla o combinación adecuados,
las composiciones de resina de éster vinílico termoendureci-
ble espesadas se preparan generalmente (1) mezclando los
diversos aditivos citados, a excepción de los agentes espe-
sadores, con la resina de éster vinílico, seguido de (2) mez-
10 cla de los agentes espesadores, el óxido o hidróxido metáli-
co y el agua. De preferencia, en la primera etapa, la re-
sina de éster vinílico se mezcla con el monómero polimeriza-
ble y después se mezclan el catalizador y los otros aditi-
vos, por ejemplo las cargas inertes, las fibras de vidrio,
15 los pigmentos, los agentes acelerantes y los agentes de des-
moldeo. Pueden utilizarse temperaturas elevadas pero, pre-
feriblemente, la operación de mezcla se realiza a la tempe-
ratura ambiente. En la segunda etapa puede emplearse una
gama de temperaturas pero, de preferencia, la mezcla se ca-
20 lienta entre 40° y 70°C antes de la adición de los agentes
espesadores. Es posible añadir el óxido o hidróxido metáli-
co en la primera etapa y obtener la acción de espesamiento
mediante la adición de agua solamente en la segunda etapa.
Los expertos en la técnica advertirán la posibilidad de
25 otras modificaciones del método de preparación sin salirse
de los límites del invento.

30 El tiempo de espesamiento, descrito en esta solicitud,
fue determinado por el siguiente procedimiento de ensayo:
Se utilizó un agitador impulsado por aire, de gran velo-
cidad y bajo par de torsión (Aero Mix, Modelo Junior, nº de



1 catálogo 65777, Precision Scientific Company, Chicago,
Illinois) para mezclar los ingredientes apropiados en una
vasija, generalmente un frasco de vidrio de 8 onzas (237
ml), que puede calentarse previamente y mantenerse a una
5 temperatura predeterminada colocándolo en un baño de agua
de temperatura controlada. La mayor parte de los ensayos
se realizaron a 70°C. Después de la adición final de los
ingredientes, se observó el tiempo de espesamiento y se mi-
dió el tiempo requerido para reducir la velocidad de agita-
10 ción a una revolución por segundo. Como ejemplo típico,
100 g de una resina estirénica mezclada se colocó en un
frasco de 8 onzas (237 ml) y se precalentó a 70°C. Se agre-
gó la cantidad apropiada de óxido o hidróxido metálico y
se agitó durante 1 minuto colocando el agitador a 2000 rpm
15 y añadiendo posteriormente la cantidad apropiada de agua.
Entonces se midió el tiempo de espesamiento. Se halló que
los resultados del ensayo eran muy reproducibles.

Se estableció una relación entre la viscosidad y el
punto final del ensayo (una revolución por segundo) por de-
20 terminaciones de la viscosidad de la resina y por calibrado
con otros fluidos. La viscosidad a 70°C en el punto final
citado varía entre 30.000 y 40.000 centipoises. Al enfriar
y dejar en reposo, la viscosidad de muchas de estas compo-
siciones de resinas espesadas aumentan a más de 9×10^6
25 centipoises.

El tiempo exento de pegajosidad fue determinado de
una forma algo semejante. La resina se precalentó y agitó
como antes, con la diferencia de que se utilizó un agitador
de gran velocidad y elevado par de torsión (Cast Manufac-
30 turing Corporation, Modelo nº 1-AM-NCW-14, Benton Harbor,



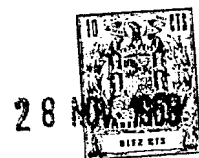
1 Michigan) colocado a 3000 rpm. Antes de la adición del agua
se mezcló el MgO durante 1 minuto. Diez segundos después
de añadir el agua, se interrumpió la agitación y se determi-
5 nó la pegajosidad a intervalos de 15 segundos insertando un
depresor de lengüeta de madera en la composición de resina.
El tiempo exento de pegajosidad es el tiempo necesario para
que la resina sea lo suficientemente no pegajosa como para
no adherirse al extremo del depresor de lengüeta de madera.
Este ensayo también presentó buena reproducibilidad.

10 Estos ensayos y otros que se definirán más adelante
fueron utilizados para determinar la información contenida
en los siguientes ejemplos que ilustran, sin limitarlos,
diversos métodos de realización del presente invento.

15 Los ejemplos indicados a continuación se presentan
con fines ilustrativos. En los Ejemplos 6 y 7, la Resina
Poliepóxida A es un éter diglicídilico de 4,4'-isopropili-
dendifenol con un índice de epóxido medio n de 2,6 aproxi-
madamente y un peso equivalente de epóxido de unos 540. La
Resina Poliepóxida B es un éter diglicídilico de 4,4'-iso-
20 propilidendifenol con un índice de epóxido medio n de 0,14
aproximadamente y un peso equivalente de epóxido de alre-
dedor de 190.

EJEMPLO 1

25 En una vasija de reacción equipada adecuadamente con
medios de agitación, reflujo, control de temperatura, etc.,
se introdujeron 4,06 libras (1,84 kg) de acrilato de β -hi-
droxietilo y 5,18 libras (2,35 kg) de anhídrido ftálico. La
vasija se calentó a 80°C durante media hora y después se
mantuvo a 115°C hasta que el contenido en ácido (como -COOH)
30 era del orden del 17,5 % en peso (unas 3 horas). Después de



1 enfriar a 60°C, se añadieron 6,12 libras (2,68 kg) de un
 éter diglicídílico de 4,4'-isopropilendifenol (con un peso
 equivalente de epóxido de 175 aproximadamente) y 19,86 g
 de DMP-30 (2,4,6-tri(dimetilaminometil)fenol). La mezcla
 5 de reacción fue digerida a 110°C hasta que el contenido en
 ácido bajó al 1 % en peso (alrededor de 2 horas y 40 minu-
 tos). Después de enfriar a 60°C, se añadieron 3,43 libras
 (1,55 kg) de anhídrido maleico junto con 12,807 g de mono-
 terc-butilhidroquinona. La mezcla de reacción fue digerida
 10 a 100°C hasta un contenido en ácido del 10 % en peso apro-
 ximadamente (alrededor de 1 hora). Esto corresponde a una
 conversión del orden del 100 % de los grupos alcohol en
 grupos semiéster maleico colgantes. El producto de reacción
 se enfrió a 60°C y se mezcló con 18,8 libras (8,52 kg) de
 15 estireno.

Una porción de esta resina se mezcló con 1 % en peso
 de peróxido de benzoilo y se vulcanizó a 250°F (121°C). Se
 obtuvieron los siguientes datos de gelificación SPI (refe-
 rencia, Handbook of Reinforced Plastics of the Society of
 20 the Plastics Industry, Inc., Reinhold Publishing Corp.,
 New York, 1964, página 51 y 52).

Tiempo de gelificación	0,98 minutos
Tiempo de máxima	1,95 minutos
Temperatura de máxima	588°F (267°C)

25 Se preparó una pieza colada transparente utilizando
 peróxido de benzoilo como catalizador y se ensayó de acuer-
 do con las normas industriales obteniéndose los resultados
 dados a continuación.

Resistencia a la flexión	16900 psi (1188 kg/cm ²)
Resistencia a la tracción	8400 psi (590 kg/cm ²)

30



1	Deformación térmica	235°F (113°C)
	Absorción de tolueno	0,007 %
	Absorción de agua	0,174 %

5 Se obtuvieron resultados similares cuando los grupos semiéster colgantes se formaron por reacción con anhídrido ftálico en lugar de anhídrido maleico.

EJEMPLO 2

10 En una vasija de reacción equipada adecuadamente con medios de agitación, reflujo, control de temperatura, etc., se introdujeron 232 g (2 moles) de acrilato de β-hidroxietilo y 196 g (2 moles) de anhídrido maleico. Se calentó la vasija a 100°C y se dejó reaccionar a dicha temperatura hasta que el contenido en ácido fue del 21 % en peso (como -COOH). A continuación se añadieron 350 g de éter diglicídico de 4,4'-isopropilidendifenol (con un peso equivalente de epóxido de 175 aproximadamente), 2 gramos de DMP-30 y 0,0112 g de hidroquinona. Se calentó la vasija y se mantuvo a 100°C hasta que el contenido en ácido descendió hasta el 1 % en peso aproximadamente. Después de enfriar a 15 60°C, se añadieron 117,6 g (1,2 moles) de anhídrido maleico y después se digirió a 100°C durante unas 2 ó 3 horas. Esto corresponde a una conversión del orden del 60 % de los grupos alcohol en grupos semiéster maleico colgantes. El producto de reacción se enfrió entonces a 70°C y se mezcló con 1347 g de estireno.

25 Se obtuvieron resinas similares haciendo reaccionar acrilato de β-hidroxietilo con anhídrido ftálico en lugar de anhídrido maleico.

EJEMPLO 3

30 En una vasija de acero inoxidable de 10 galones (38



1 litros), provista de agitador, condensador de reflujo, control de temperatura, etc., se introdujeron 16,32 libras
 (7,39 kg) de ácido cinámico, 19,84 libras (8,99 kg) de D.E.
 5 N.438 (marca registrada, resina de epoxi-novolac comercial con un peso equivalente de epóxido de 178 aproximadamente),
 22,5 ml de DMP-30 y 1,82 g de hidroquinona. Se calentó la
 vasija a 105°C y se mantuvo a esa temperatura durante unas
 10 horas. Después de enfriar a 60°C, se añadieron 3,6 libras
 (1,63 kg) de anhídrido maleico y la mezcla se calentó a
 100°C durante 1,5 horas aproximadamente. Esto corresponde a
 una conversión del orden del 30 % de los grupos alcohol en
 grupos semiéster maleico colgantes. Después de enfriar, la
 resina de éster vinílico se mezcló con 39,76 libras (18,11
 kg) de estireno.

15 Datos de gelificación SPI a 250°F (121°C) (1 % en peso de
peróxido de benzofilo)

Tiempo de gelificación	1,81 minutos
Tiempo de máxima	2,50 minutos
Temperatura de máxima	434°F (223°C)

20 Las propiedades físicas de esta resina curada con
 1 % en peso de peróxido de benzofilo a 80°C durante la noche
 y a 121°C durante 45 minutos, fueron las siguientes:

Resistencia a la flexión	11700 psi (832 kg/cm ²)
Módulo de flexión	4,64 x 10 ⁵ psi (32622 kg/cm ²)
Dureza Barcol	43
Deformación térmica	230°F (110°C)

EJEMPLO 4

30 En una vasija de reacción provista de medios de agi-
 tación, reflujo, control de temperatura, etc., se introduje-
 ron 6,5 libras (2,9 kg) de ácido acrílico, 17,5 libras



1 (7,9 kg) de éter diglicídico de 4,4'-isopropilidendifenol
(con un peso equivalente de epóxido de 175 aproximadamente)
y 19,9 g de DMP-30. La mezcla se calentó a 100°C hasta que
5 el contenido en ácido descendió al 1 % en peso aproximada-
mente. Después de enfriar se agregaron 9,8 libras (4,4 kg)
de anhídrido maleico y 18,4 g de mono-terc-butilhidroquino-
na. A continuación la mezcla se calentó a 100°C durante unas
2 horas. Esto corresponde a un grado de conversión del 100 %
aproximadamente de los grupos alcohol en grupos semiéster
10 maleico colgantes. A continuación se enfrió el producto y se
mezcló con 33,8 libras (15,3 kg) de estireno.

Unas porciones de esta resina se mezclaron con 1 %
en peso de peróxido de benzoílo y se obtuvieron las siguien-
tes propiedades físicas.

15 Datos de gelificación SPI a 250°F (121°C)

Tiempo de gelificación	0,88 minutos
Tiempo de máxima	1,49 minutos
Temperatura de máxima	577°F (303°C)
<u>Piezas coladas curadas</u>	
20 Resistencia a la flexión	12100 psi (851 kg/cm ²)
Resistencia a la tracción	7350 psi (517 kg/cm ²)
Deformación térmica	303°F (151°C)
Absorción de agua	0,22 %
Absorción de tolueno	0,14 %

25 Se obtuvieron resultados similares cuando se utilizó
ácido metacrílico en lugar de ácido acrílico.

EJEMPLO 5

Se preparó una resina similar a la del Ejemplo 3 uti-
lizando acrilato de β-hidroxipropilo en lugar de acrilato
30 de β-hidroxietilo y se prepararon unas composiciones cura-



1 bles en las que el estireno fue sustituido por viniltolue-
no, orto-cloroestireno y metacrilato de metilo.

EJEMPLO 6

5 En un reactor a 80°C y provisto de medios de agita-
ción, control de temperatura y similares, se introdujeron
7,26 libras (3,3 kg) de ácido acrílico y 26,74 libras (12,1
kg) de Resina Poliepóxida A. A continuación el contenido
fue digerido durante 20 minutos aproximadamente y entonces
se agregaron 9,54 libras (4,3 kg) de Resina Poliepóxida B,
10 49,4 ml de DMP-30 (2,4,6-tri-(dimetilaminometil)fenol) y
2,0 g de hidroquinona y se elevó la temperatura a 100-105°C.

15 A continuación el contenido fue digerido hasta que
el porcentaje de -COOH bajó al 1 % en peso aproximadamente.
Entonces se enfrió el reactor a 60°C y se añadieron y mez-
claron 43,5 libras (19,7 kg) de estireno. A continuación se
enfrió el producto, se filtró, se purgó con aire y se guar-
dó almacenado. La composición de resina de éster vinílico
presentaba una viscosidad de 125 centipoises a 25°C y era
un líquido transparente de color paja. El índice de epóxi-
do medio n para la mezcla de poliepóxidos utilizada en es-
te ejemplo fue calculado en 1,370.

20 Se determinaron las velocidades de vulcanización en
varias porciones de la composición de resina anterior aña-
diendo 1 % en peso de peróxido de benzoílo y calentando a
25 las temperaturas especificadas.

	<u>180°F/82,5°C</u>	<u>250°F/121°C</u>
Tiempo de gelificación	8,5 minutos	1,33 minutos
Tiempo de máxima	12,5 minutos	2,20 minutos
Temperatura de máxima	383°F (195°C)	440°F (227°C)

30 También se prepararon piezas coladas transparentes



1 utilizando 1 % en peso de peróxido de benzoilo como cata-
lizador y curando a 80°C durante la noche con un post-cu-
rado a 250°F (121°C) durante 45 minutos, con los siguientes
resultados:

5

Resistencia de flexión	17550 psi (1234 kg/cm ²)
Módulo de flexión	4,27 x 10 ⁵ psi (30021 kg/cm ²)
Dureza Barcol	35
Temperatura de defor- mación térmica	213°F (100,5°C)
Absorción de tolueno	1,947 %
Absorción de agua	0,0162 %

10

Utilizando una arcilla de caolín comercial (Hydride
R), se determinó la aceptación de arcilla por la composi-
ción de resina que resultó ser del 67-70 %, es decir, la
formulación final puede contener hasta el 67-70 % en peso
de arcilla y 33-30 % en peso de la composición de resina
de éster vinílico.

15

No fue posible preparar una resina de acuerdo con
este invento partiendo de la Resina Poliepóxida A solamente.

EJEMPLO 7

20 Se prepararon una serie de resinas por el método del
Ejemplo 6 y se evaluaron sus propiedades de aceptación de
la arcilla. Todas las resinas contenían alrededor del 50 %
en peso de estireno. Las composiciones de resina y el por-
centaje de aceptación de arcilla se encuentran en la tabla
siguiente:

25

30



Ejemplo nº	Acido (1 equiv.)	Poliépoído A	Poliépoído B	Indice de epó- xido medio n de la mezcla	% de acepta- ción de arci- lla
7a	acrílico	-	1 equiv.	0,14	53-55
7b	metacrílico	-	1 "	0,14	52-54
7c	acrílico	0,1 equiv.	0,9 " (1)	0,26	62
7d	"	0,1 "	0,9 "	0,386	62-63
7e	"	0,2 "	0,8 "	0,632	63-64
7f	"	0,3 "	0,7 "	0,878	64-65
7g	"	0,5 "	0,5 "	1,370	67-70
7h	metacrílico	0,5 "	0,5 "	1,370	62-64
7i	"	0,23 " (2)	0,77 "	1,350	60-62

(1) Un éter diglicidílico de 4,4'-isopropilidendifenol con un índice de epóxico medio n de aproximadamente 0 y un peso equivalente de epóxico de unos 170-172.

(2) Un éter diglicidílico de 4,4'-isopropilidendifenol con un índice de epóxico medio n de 5,4 y un peso equivalente de epóxico de 940 aproximadamente.

1

5

10

15

20

25

30



<u>Poliepóxido</u> <u>A</u>	<u>Poliepóxido</u> <u>B</u>	<u>Índice de epó</u> <u>xido medio n</u> <u>de la mezcla</u>	<u>% de acepta</u> <u>ción de arci</u> <u>lla</u>
-	1 equiv.	0,14	53-55
-	1 "	0,14	52-54
0,1 equiv.	0,9 " (1)	0,26	62
0,1 "	0,9 "	0,386	62-63
0,2 "	0,8 "	0,632	63-64
0,3 "	0,7 "	0,878	64-65
0,5 "	0,5 "	1,370	67-70
0,5 "	0,5 "	1,370	62-64
0,23 " (2)	0,77"	1,350	60-62

+ ,4'-isopropilidendifenol con un índice de epóxido medio n de apro-
quivalente de epóxido de unos 170-172.

+ ,4'-isopropilidendifenol con un índice de epóxido medio n de 5,4
epóxido de 940 aproximadamente.



1 Las resinas anteriores (7a a 7i) pueden curarse rápidamente por adición de alrededor de 1 % en peso de peróxido de benzofilo y aplicación de calor, tal como en el moldeo en prensa, por ejemplo. Las resinas curadas son duras,
5 presentan una excelente resistencia al agua y a diversos disolventes y poseen excelentes resistencias a la tracción y a la flexión. Las resinas también pueden mezclarse fácilmente con fibras de vidrio para producir laminados y otros objetos plásticos reforzados. También pueden emplearse
10 otros aditivos comunmente utilizados en las formulaciones de resina, tales como agentes de desmoldeo, colorantes, pigmentos y similares.

15 En estas resinas de éster vinílico se pueden introducir fácilmente otras diversas propiedades o modificaciones. Pueden conseguirse propiedades de auto-extinción o retraso de la combustión mediante la elección apropiada de un poliepóxido o por adición a la formulación de otros aditivos como compuestos de fósforo, óxido de antimonio y similares. Análogamente pueden incluirse también otros componentes reactivos con las resinas de éster vinílico para
20 producir propiedades o características particulares; estos componentes pueden ser otras resinas polimerizables o termoendurecibles compatibles, ácidos dicarboxílicos o sus anhídridos caso de existir, agentes espesadores y mezclas de todos ellos.
25

El Ejemplo 7 demuestra claramente la mayor aceptación de arcillas de las resinas de éster vinílico producidas de acuerdo con este invento.

EJEMPLO 8

30 A. En una vasija de reacción provista de medios de

28 NOV 1960



1 agitación, control de temperatura, reflujo, etc. se intro-
ducen 13 libras (5,9 kg) de acrilato de β -hidroxietilo,
10,65 libras (4,8 kg) de anhídrido maleico y 5,45 g de mo-
5 no-terc-butilhidroquinona que actúa como inhibidor de la
polimerización para el acrilato. La temperatura se eleva a
80°C y se mantiene en este valor durante 30 minutos y des-
pués se eleva a 115°C y se mantiene hasta que el porcenta-
je de ácido (como -COOH) es alrededor de 20,95. Después de
enfriar a 60°C, se añaden 19 libras (8,6 kg) de éter diglicí-
10 dílico de 4,4'-isopropilidendifenol (con un peso equivalen-
te de epóxido de 175 aproximadamente) junto con 43,1 g de
DMP-30 (2,4,6-tri-(dimetilaminometil)fenol). La temperatura
se eleva a 110°C y se mantiene en este valor durante un tiem-
po suficiente para que el porcentaje de ácido (como -COOH)
15 se reduzca al 0,52 %. Después de enfriar a 73°C, se añaden
5,33 libras (2,4 kg) de anhídrido maleico, se eleva la tem-
peratura a 100°C y se deja en digestión la mezcla de reac-
ción durante unas 3 horas para completar la reacción. Una
vez terminada ésta, la resina contiene alrededor del 5,53 %
20 de ácido (-COOH) que corresponde a una conversión del 50 %
aproximadamente de los grupos hidroxilo secundarios en gru-
pos semiéster maleico colgantes. Esta resina, después de
enfriar a 60°C, se mezcla con 32 libras (14,5 kg) de esti-
reno para dar una composición final constituida por el 40 %
25 en peso de estireno y 60 % en peso del producto de reacción
anterior, con un contenido en ácido de 3,3 % (-COOH). De
aquí en adelante nos referiremos a esta resina con la deno-
minación Resina C.

30 B. Siguiendo el mismo procedimiento anterior se pre-
pararon una serie de resinas con diferentes concentraciones



1 de ácido por variación de la cantidad de anhídrido maleico
utilizado en la última etapa de la reacción en la cual el
grupo hidroxilo secundario se convierte en un grupo semiéster
5 colgante. En la Tabla I dada a continuación están des-
critas las resinas, incluida la Resina C y todas ellas con-
tienen el 40 % en peso de estireno.

TABLA I

<u>Resina</u>	<u>Porcentaje en peso de ácido (-COOH)</u>	<u>Moles de anhídrido ma- leico utilizados</u>
Resina C	3,3	0,5
Resina D	0,9	0,2
Resina E	2,1	0,35
Resina F	4,2	0,65
Resina G	6,5	0,95
Resina H	2,7	0,5

10

15

En todos los casos, los moles de anhídrido maleico
utilizados corresponden al porcentaje aproximado de con-
versión de grupos hidroxilo secundarios en grupos semiéster
colgantes, por ejemplo, la Resina C (0,5 moles de anhídrido
maleico) corresponde al 50 % de conversión y la Resina E
20 (0,35 moles de anhídrido maleico) corresponde al 35 % de
conversión.

20

C. Se prepararon varias resinas de forma que contu-
vieran el 1 % en peso de peróxido de benzoilo y después se
espesaron por adición de 2 equivalentes de MgO y 1 equiva-
lente de agua. A partir de estas resinas se fabricaron pie-
zas coladas curadas y se determinaron sus propiedades físi-
cas con los resultados indicados en la Tabla II.

25

30

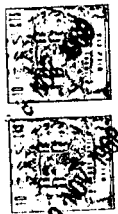


TABLA II

Resinas preparadas en el Ejemplo I

Propiedades de colada	Resina D	Resina H	Resina E
Resistencia a la flexión a 77°F/25°C, psi./kg./cm ² (1)	18.500/1301	14.600/1026	15.600/1097
y después de 2 horas en agua hirviendo	13.300/935	15.000/1054	15.400/1083
Módulo de flexión a 77°F/25°C (x 10 ⁵), (1)	4,88	5,32	4,96
y después de 2 horas en agua hirviendo	4,67	4,85	4,07
Temperatura de deformación térmica 0F/°C (2)	211/99	220/104	215/102
Absorción de tolueno 24 hr., % (3)	0,02	0,03	0,06
Absorción de agua 24 hr., % (3)	0,17	0,28	0,2
Tiracción, psi./kg./cm ² (4)	9.500/668	6.900/485	6.700/471
Alargamiento, % (4)	2,4	1,7	1,4
(1) por ASTM D790-59T			
(2) por ASTM D648-56			
(3) por ASTM D570-59aT			
(4) por ASTM D638-58T			

1

TABLA II

5

<u>Propiedades de colada</u>		<u>Resinas preparadas</u>	
		<u>Resina D</u>	
Resistencia a la flexión a 77°F/25°C, psi./kg./cm ² (1)		18.500/1301	1
y después de 2 horas en agua hirviendo		13.300/935	1
Módulo de flexión a 77°F/25°C (x 10 ⁵), (1)		4,88	
y después de 2 horas en agua hirviendo		4,67	
Temperatura de deformación térmica °F/°C (2)		211/99	
Absorción de tolueno 24 hr., % (3)		0,02	
Absorción de agua 24 hr., % (3)		0,17	
Tracción, psi./kg./cm ² (4)		9.500/668	
Alargamiento, % (4)		2,4	

10

15

- (1) por ASTM D790-59T
- (2) por ASTM D648-56
- (3) por ASTM D570-59aT
- (4) por ASTM D638-58T

20

25

30

28



1 Se preparó otra formulación mezclando una parte de ar-
cilla de caolín con una parte de una resina preparada de for-
ma similar a la Resina C a excepción de que se empleó acrilato de hidroxipropilo en lugar de acrilato de hidroxietilo
5 y de que el inhibidor de polimerización empleado fué hidroquinona en lugar de mono-terc-butilhidroquinona y conteniendo
10 do 1 % en peso de peróxido de benzofilo y después añadiendo un agente de desmoldeo y 2 equivalentes de MgO. Después de
mezclar a fondo, se combinan 75 partes de esta formulación
15 con 25 partes de fibra de vidrio de 1/4 pulgadas (0,64 cm), con lo que las fibras de vidrio quedan uniformemente cubier-
tas en un minuto aproximadamente, debido a las excelentes
características de mojado del vidrio. A continuación se dejó
20 espesar a la temperatura ambiente la formulación reforzada con vidrio. Se encontró que el agua presente en la arcilla
era suficiente para catalizar la acción de espesamiento. La
formulación acabada era notable por su "sequedad" o falta
de pegajosidad y podía ser separada en pequeñas piezas o
mantenida en forma de segmentos mayores o guatas, a volun-
25 tad. La formulación también se moldeaba muy bien, llenando el troquel completamente y quedando el vidrio uniformemente
distribuido en el seno del artículo curado.

EJEMPLO 9

25 Utilizando Resina A, se intentó espesar la resina por mezcla con óxido de magnesio a diversas temperaturas, utilizando
diferentes tipos de agitación. Aunque se observó cierto
ligero aumento de la viscosidad, no se produjo ninguna
acción apreciable de espesamiento ni productos sólidos.

30 Se repitió el ensayo anterior calentando la resina a 70°C y añadiendo 2 equivalentes de óxido de magnesio por ca



1 da equivalente de -COOH. Después de mezclar durante 60 se-
 5 gundos, se añadió 1 equivalente de agua por equivalente de
 -COOH. Al cabo de 15 segundos (después de mezclar con el
 10 agua), se produjo un espesamiento notable y el espesamiento
 completo se produjo en 1,1 minutos, medido por el ensayo de
 finido anteriormente. Después de enfriar, la composición de
 resina era firme y exenta de pegajosidad pero podía ser
 15 ablandada y moldeada simplemente por calentamiento. Aunque
 la velocidad de espesamiento es algo menor que con MgO, se
 20 observaron efectos similares de espesamiento cuando el óxi-
 do magnésico fué sustituido por óxido de cinc, hidróxido cálcico,
 hidróxido magnésico u óxido cálcico.

EJEMPLO 10

15 Mediante el ensayo de tiempo de espesamiento antes de-
 finido se determinó el efecto del número de equivalentes de
 óxido magnésico por equivalente de -COOH, utilizando Resina
 D. Los equivalentes de MgO/-COOH variaron entre 0,8/1,0 y
 2,0/1,0 y los ensayos se realizaron a 70°C, encontrándose
 20 presente en todos los casos 1 equivalente de agua por equi-
 valente de -COOH. A medida que la relación de equivalentes
 MgO/-COOH se aproximaba a 1/1 se observó una espectacular re-
 ducción en el tiempo de espesamiento. Los resultados están
 resumidos en la Tabla III.

TABLA III

25

	Equivalentes de MgO por equivalen- tes de -COOH				
	<u>0,8/1</u>	<u>0,9/1</u>	<u>1/1</u>	<u>1,5/1</u>	<u>2/1</u>
Tiempo de espesamiento, minutos	20	2 3/4	1 1/2	3/4	1/2

30 De forma análoga se determinó el efecto de mayores pro



1 porciones de MgO con la Resina C, variando los equivalentes de MgO/-COOH de 4/1 a 8/1. Los resuntados están resumidos en la Tabla IV.

TABLA IV

5

	Equivalentes de MgO por equivalentes de -COOH	
	<u>4/1</u>	<u>8/1</u>
Tiempo de espesamiento, minutos	1/4	1/4

10 El ejemplo siguiente demuestra que se obtuvieron resultados algo similares cuando se hizo variar el número de equivalentes de agua manteniendo constante el número de equivalentes de MgO.

EJEMPLO 11

15 Además del espesamiento rápido, una característica importante del presente invento es la preparación de sólidos termoplásticos prácticamente exentos de pegajosidad.

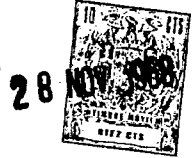
20 Mediante el ensayo de ausencia de pegajosidad previamente citado, se evaluó el efecto del número de equivalentes de agua por equivalente de -COOH. (H₂O/-COOH). Los resultados indicados en la Tabla V fueron obtenidos con una resina semejante a la Resina A a una temperatura de 80°C, estando presentes en todos los casos 2 equivalentes de óxido de magnesio por equivalente de -COOH.

TABLA V

25

	Equivalentes H ₂ O / Equivalentes -COOH				
	<u>0,5/1</u>	<u>1/1</u>	<u>2/1</u>	<u>3/1</u>	<u>4/1</u>
Tiempo exento de pegajosidad, minutos	3 1/4	2 1/2	2 1/4	2 3/4	3 3/4

30 Se observó un valor óptimo para una relación H₂O/-COOH de 2/1 aproximadamente.



1

EJEMPLO 12

5

Mezclando las Resinas B y D, se prepararon resinas en las que la concentración de ácido variaba aproximadamente entre 0,9 y 4,2 % y se evaluó el tiempo de espesamiento en función del porcentaje de ácido contenido (-COOH). Todos los ensayos se realizaron con 2 equivalentes de óxido de magnesio por equivalente de -COOH, 1 equivalente de agua por equivalente de -COOH y la composición de resina calentada a 70°C. Se encontró una reducción en el tiempo de espesamiento cuando el porcentaje de ácido (-COOH) aumentó hasta 2-3%. Una mejora adicional de la velocidad de espesamiento se produjo cuando la concentración de ácido carboxílico se aumentó por encima del 3 %. De preferencia el contenido en ácido carboxílico debe ser superior al 2 % en peso.

10

15

Cuando el anhídrido maleico utilizado en la etapa final de la preparación de las resinas del Ejemplo 1 se sustituye por anhídrido ftálico (en cantidad suficiente para obtener una conversión del 40 % de los grupos hidroxilo), se obtienen unas características de espesamiento similares.

20

EJEMPLO 13

Se obtiene un espesamiento rápido, de resultados similares a los citados anteriormente, con las siguientes composiciones de resina de éster vinílico:

25

(a) La resina preparada a partir de un semiéster maleico de acrilato de β -hidroxipropilo y el poliepóxido del Ejemplo 1, seguido de reacción con anhídrido ftálico y después mezclado con estireno.

30

(b) La resina (a) anterior en la que en lugar de estireno se emplea metacrilato de metilo.

(c) La resina (a) anterior en la que en lugar de estireno

28



1 no se emplea viniltolueno.

(d) La resina (a) anterior en la que en lugar de estireno se emplea orto-cloroestireno.

5 (e) La resina preparada a partir de ácido acrílico y el poliepóxido del Ejemplo 1, seguido de reacción con anhídrido maleico y después mezclado con estireno.

(f) La resina (e) anterior en la que en lugar de ácido acrílico se emplea ácido metacrílico.

10 (g) La resina preparada a partir de un semiéster maleico de acrilato de β -hidroxietilo y D.E.R. 736 (marca registrada), que es un éter diglicídico de poliglicol, comercial, con un peso equivalente de epóxido de 175-205, seguido por reacción con anhídrido maleico y después mezclado con estireno.

15 Las composiciones resinosas del presente invento son útiles en la preparación de rellenos y piezas coladas y en la formación de diversos artículos configurados. En la preparación de piezas coladas y rellenas a partir de estas composiciones de resina, es conveniente añadir un agente de curado antes de la adición del agua y del citado óxido o hidróxido metálico, sin aplicación de temperaturas elevadas. Entonces es posible verter las mezclas en el molde o pieza colada y aplicar calor para acelerar la polimerización. Las composiciones de resinas curadas presentan excelentes resistencias a la tracción y a la flexión y propiedades de resistencia a los disolventes.

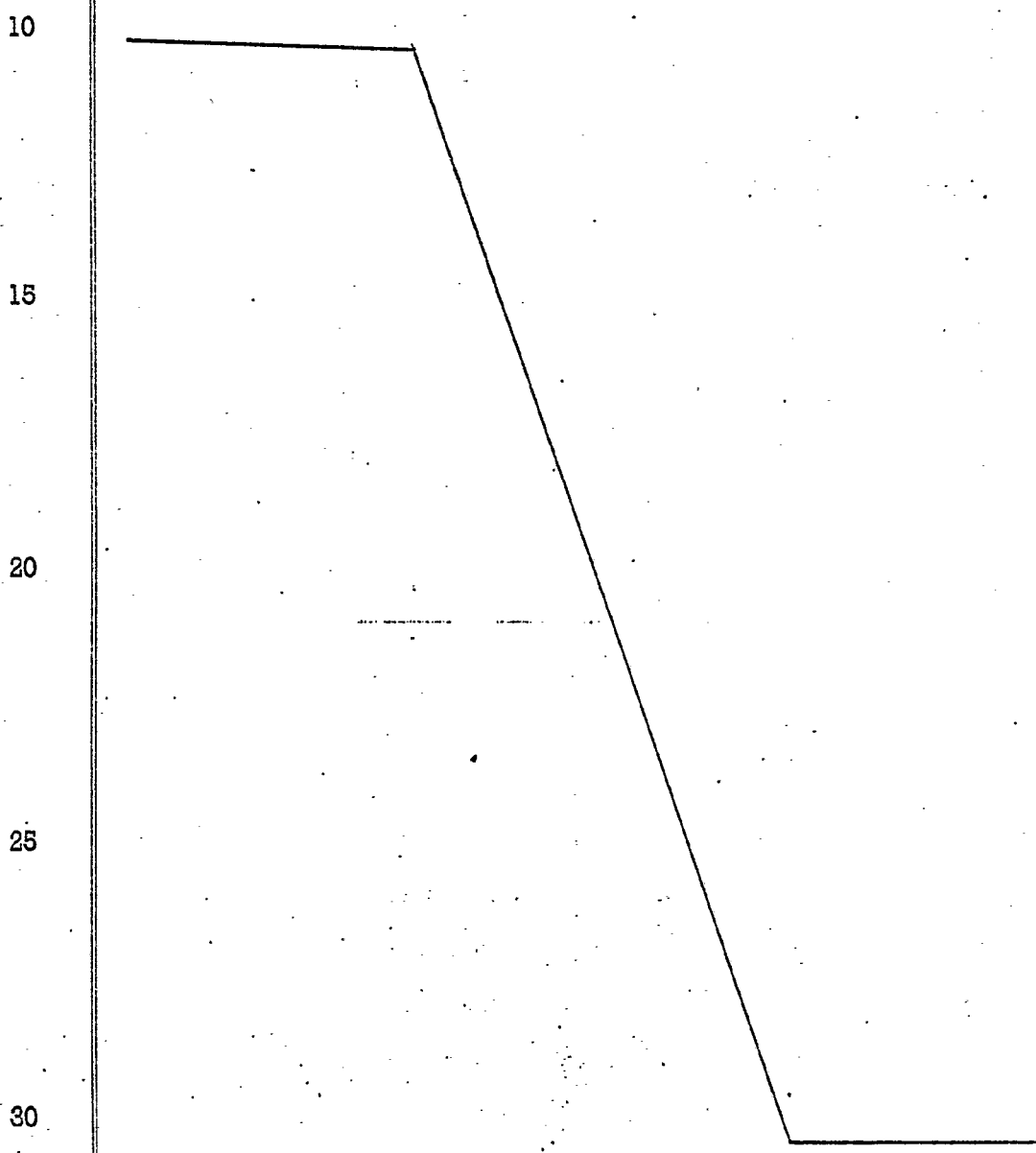
20
25
30 Con las resinas de este invento puede obtenerse propiedades de auto-extinción o retardantes de la combustión introduciendo en las resinas, por medios conocidos, halógenos o fósforo y similares. Por ejemplo, pueden incorporarse tales



1 propiedades a la propia resina de éster vinílico mediante
el empleo de un tetrabromo-bisfenol en la preparación de
un poliepóxido.

5 Además, las composiciones de resina del presente inven
to son valiosas en la preparación de composiciones de lami
nación que pueden ser aplicadas, por ejemplo, al vidrio, ma
dera, tejidos y papel.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita
recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:





1 1. Un método de producción de una composición de
resina termoendurecible, caracterizado porque consiste en
hacer reaccionar un ácido monocarboxílico α, β -insaturado con
una proporción de 0,8 a 1,2 equivalentes de poliepóxido por
5 equivalente de ácido carboxílico, en el que el poliepóxido
es un éter oliglicídilico de un fenol polihídrico con un ín-
dice de epóxido medio n de 0,20 a 2,0 o una mezcla de dos o
más éteres poliglicídilicos de fenoles polihídricos donde el
índice de epóxido medio n de la mezcla es de 0,20 a 2,0, y
10 mezclar el producto anteriormente mencionado con hasta el
70% en peso de un monómero polimerizable que contenga un gru-
po $>C = CH_2$.

 2. Un método según la reivindicación 1 en el que
los valores de n varían entre 0,25 y 1,75 en cada caso.

15 3. Un método según la reivindicación 1, en el que
el monómero polimerizable está seleccionado entre el grupo for-
mado por monómeros vinilaromáticos, ésteres hidroxialquili-
cos de los ácidos acrílico y metacrílico, ésteres alquílicos
de los ácidos acrílico y metacrílico en el que el grupo al-
20 quilo contiene de 1 a 6 átomos de carbono de ácido acrílico
y de ácido metacrílico.

 4. Un método según la reivindicación 1 que incluye
además mezclar la composición de resina con hasta el 75% en
peso basado en el peso combinado de las cargas inertes.

25 5. Un método según la reivindicación 4 en el que
la carga inerte es arcilla de caolin.

 6. Un método según una cualquiera de las reivin-
dicaciones 1 a 5 que incluye además la polimerización de di-
cha composición de resinas termoendurecible para formar una
30 resina dura, resistente a los disolventes.



1

7. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN METODO DE PRODUCCION DE UNA COMPOSICION DE RESINA TERMOENDURECIBLE".

5

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria, que consta de treinta y ocho páginas mecanografiadas.

Madrid, 28 Noviembre 1968

BERNARDO UNGRIA

p.p.

10

15

20

25

30