



361421

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES LIQUIDAS DE RESINA DE POLIESTER", a favor de la firma italiana SOCIETA' ITALIANA RESINE S.p.A., residente en Via Grazioli 33, MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a resinas de poliéster líquidas, y en particular a resinas de poliéster para mástique y macilla.

5. La expresión "resina de poliéster líquida" debe entenderse aquí como referida a las composiciones polimerizables que comprenden un monómero arilvinílico no saturado y un producto de policondensación obtenido a base de un anhídrido de ácido policarboxílico y un alcohol polihídrico, producto de condensación en el que existe una insaturación no aromática.
- 10.



De ordinario, estos productos de policondensación se obtienen a base de alcoholes dihídricos saturados y ácidos o anhídridos dicarboxílicos no saturados, como el ácido maléico y el ácido fumárico, modificados, si se desea, por mezcla, en la policondensación, de cantidades secundarias de ácidos monocarboxílicos y alcoholes monohídricos o de ácidos policarboxílicos y alcoholes polihídricos.

Las composiciones que comprenden los productos de policondensación y el compuesto arilvinílico, junto con un inhibidor de la polimerización para el compuesto arilvinílico, pueden, al ser usados, mezclarse con un acelerador orgánico básico y un compuesto de peróxido.

Ahora se ha descubierto que pueden obtenerse formulaciones estables que comprenden las resinas líquidas de poliéster, un acelerador orgánico básico (más particularmente, dimetilánilina) y pequeñas cantidades de uno o más estabilizadores cuya naturaleza se define a continuación. Además de ser guardables por períodos prolongados, estas formulaciones tienen tiempos de gelificación breves y tiempos de endurecimiento breves a la temperatura ambiente después de mezcla de un catalizador de peróxido sin previa separación de los estabilizadores.

Los estabilizadores útiles para los fines de este invento son los nitrofenoles y/o las sales de cobre, preferentemente en combinación con quinonas o fenoles polihídricos o con ambos, pero más particularmente los fenoles dihídricos.



Los estabilizadores se hallan presentes preferentemente en proporción de 0,0005 a 0,5% en peso respecto la resina líquida de poliéster.

5. Más particularmente, entre los nitrofenoles, que se usan, preferentemente en la proporción de 0,01 a 0,5% en peso respecto a la resina líquida de poliéster, se prefiere el ácido pícrico; entre las sales de cobre, que se usan preferentemente en la proporción de 0,0005 a 0,025%, se prefieren las sales de ácidos orgánicos aromáticos, y
10. más particularmente del ácido nafténico.

- Los fenoles polihídricos, entre los cuales cabe señalar particularmente el p-tercibutil-catecol, se hallan de preferencia presentes en cantidad de 0,1% en peso a lo sumo respecto a la resina líquida de poliéster; y las quinonas (de las que se prefiere la hidroquinona) se usan preferentemente en proporción de 0,15% en peso a lo sumo.
- 15.

- En estas condiciones, los estabilizadores son plenamente compatibles con la resina, sin que impidan de ninguna manera el endurecimiento de ésta en el uso ni originen coloración de los artículos acabados.
- 20.

- Los productos de policondensación se obtienen, como se ha indicado antes, a partir de ácidos dicarboxílicos (o sus anhídridos) y alcoholes dihidricos, hallándose presente una insaturación no aromática en cualquiera de estas dos clases de compuestos.
- 25.

De ellos se prefieren los productos obtenidos esterificando alcoholes dihidricos saturados con ácidos dicarbo-



- xílicos no saturados, tales como el ácido maléico, el ácido fumárico, el ácido itacónico y el ácido citracónico; o los productos modificados que se obtienen efectuando la policondensación en presencia de cantidades secundarias de ácidos monocarboxílicos y alcoholes monohídricos, o de ácidos policarboxílicos y alcoholes polihídricos. Así, por ejemplo, se obtienen productos modificados cuando los ácidos dicarboxílicos no saturados que se han mencionado antes se reemplazan en parte por cantidades equivalentes de otros ácidos dicarboxílicos, como, por ejemplo, el ácido succínico, el ácido adípico, el ácido sebácico, el ácido ftálico y el ácido azelaico.
- 5.
- 10.

- Los poliésteres líquidos útiles para los fines de este invento se obtiene por combinación de las resinas de poliéster no saturadas con un monómero del tipo arilvinílico (se prefiere el estireno) y pueden contener de 0,1 a 0,6% en peso de un acelerador orgánico básico (se prefiere la dimetilánilina).
- 15.

- La cantidad de monómero respecto al producto de policondensación se halla preferentemente entre 20 y 70% en peso.
- 20.

- Los estabilizadores pueden incorporarse a la resina líquida de poliéster de cualquier manera que se desee; pero se prefiere añadirlos en solución en el compuesto arilvinílico.
- 25.

El índice de acidez de la resina líquida de poliéster se halla preferentemente entre 5 y 25, y más preferente-



mente entre 5 y 15.

El invento se ilustra a continuación con los ejemplos que siguen.

EJEMPLO 1

5. Se hace reaccionar conjuntamente 1,414 partes de propilenglicol, 81 partes de pentaeritritol, 888 partes de anhídrido ftálico y 1218 partes de ácido fumárico (todas las partes son en peso), cargándose los monómeros en un reactor y subiendo gradualmente la temperatura hasta 200°C.
10. Se deja que la reacción proceda a dicha temperatura hasta obtener una resina con un índice de acidez de 13 y una viscosidad X, medida en solución toluénica al 70% y expresada en la escala de Gardner.

El producto de policondensación obtenido se mezcla con hidroquinona en cantidad de 0,005% en peso y con estireno monomérico en cantidad de 40 partes por 100 partes en peso. El estireno contiene disueltos ácido pícrico y naftenato de cobre, en tales cantidades que la resina líquida de poliéster que resulta contenga 0,01% en peso de ácido pícrico y 0,0006% en peso de naftenato de cobre.
15. Por último, se añade p-tercibutil-catecol en cantidad de 0,01% en peso respecto a la resina líquida de poliéster.

La resina líquida de poliéster, de viscosidad de 1200 cps a 25°C y con color Hasen 150, tiene un período de gelificación, a 20°C y en presencia de 0,3% en peso de dimetilnilina y 2% en peso de peróxido de benzoilo (en concen-
- 20.
- 25.



tración al 50%), de unos 12 minutos.

La estabilidad de la resina líquida de poliéster, a 65°C y en presencia de 0,3% en peso de dimetilánilina, es de unos 6 días.

5. EJEMPLO 2

Se hacen reaccionar conjuntamente 1,620 partes de propilenglicol, 1,091 partes de anhídrido maléico y 888 partes en peso de anhídrido ftálico, cargándose los monómeros en un reactor y subiéndose gradualmente la temperatura hasta un máximo de 205°C. Se deja transcurrir la reacción a dicha temperatura hasta que se obtiene una resina con un índice de acidez de 11 y una viscosidad T, medida en solución toluénica al 70% y expresada en la escala de Gardner.

15. La resina resultante se mezcla con estireno monomérico en cantidad de 40 partes por 100 partes en peso.

El estireno monomérico contiene p-tercibutil-catecol y naftenato de cobre en cantidades tales que el contenido de los estabilizadores en la resina líquida de poliéster ascienda a 0,015% y, respectivamente, 0,001%, en peso.

20. La resina líquida de poliéster tiene una viscosidad de 510 cps a 25°C y un índice colorimétrico de 100, medido en la escala de Hasen, y presenta un período de gelificación, a 20°C y en presencia de 0,3% en peso de dimetilánilina y 2% en peso de peróxido de benzoilo (en concentración al 50%), de unos 24 minutos.

La estabilidad de la resina líquida de poliéster a



65°C y en presencia de 0,3% en peso de dimetilanilina, es de unos 7 días.

= . =

N O T A

5. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la demanda de patente italiana nº 23958-A/67 (nº 817.536) del 16 de diciembre de 1967.

10. 1.- Procedimiento para preparar composiciones líquidas de resina de poliéster, caracterizado por homogeneizarse entre sí :

15. I) una resina líquida de poliéster, que comprende un monómero arilvinílico no saturado y un producto de policondensación obtenido a base de un anhídrido de ácido policarboxílico y un alcohol polihídrico, producto de condensación que tiene una insaturación no aromática;

II) un acelerador del endurecimiento, que comprende un compuesto orgánico básico; y

20. III) un estabilizador, que comprende una substancia elegida entre los nitrofenoles y las sales de cobre.



14 Dic 1930

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por adicionarse además una substancia elegida entre los fenoles polihídricos y las quinonas.

5. 3.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado en que el contenido de acelerador del endurecimiento es de 0,1 a 0,6% en peso.

4.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que el acelerador del endurecimiento es la dimetilanilina.

10. 5.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que el contenido de estabilizador es de 0,0005 a 0,5% en peso.

15. 6.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por la presencia de 0,01 a 0,5% en peso de un nitrofenol.

7.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por la presencia de ácido pícrico.

20. 8.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por la presencia de 0,005 a 0,025% en peso de una sal de cobre.

9.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por la presencia de nafte-nato de cobre.

25. 10.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por la presencia de 0,1% en peso, a lo sumo, de un fenol polihídrico.



14 DIC. 1968

- 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por la presencia de p-tercibutil-catecol.
- 12.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por la presencia de 0,15% en peso, a lo sumo, de una quinona.
- 13.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por la presencia de hidroquinona.
10. 14.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por un índice de acidez de 5 a 25%.
- 15.- Procedimiento, según la reivindicación 14, caracterizado en que el índice de acidez es de 5 a 15% en peso.
15. 16.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado en que el estabilizador se añade en estado disuelto en el compuesto arilvinílico.
- 17.- Procedimiento para preparar composiciones líquidas de resina de poliéster.
20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de nueve hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 14 DIC 1968

p. a.

JAIMÉ ISERN

P. P.

Procedimiento para preparar composiciones líquidas de resina de poliéster