



Case 4

374952

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

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>e 08</u>
SUBCLASE <u>B</u>

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

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- La presente invención se refiere a composiciones de poliéster insaturado que pueden endurecerse fotoquímicamente y a un método apropiado de prepararlas. "Composiciones de poliéster", como aquí se utiliza, significa combinaciones de
5. monómeros de tipo acrílico o vinílico con sustancias obtenidas por la poli-condensación de ácidos poli-carboxílicos con alcoholes poli-hidroxílicos, cuando existe una insaturación no-aromática en una u otra de estas clases de compuestos.
10. Como es bien conocido, los monómeros insaturados o las combinaciones de estos con polímeros insaturados pueden polimerizarse fotoquímicamente en presencia de sustancias que descomponen cuando se exponen a radiación.

POOR
QUALITY

374952



- Entre las sustancias descompuestas por la luz y apropiadas para utilizar para el citado propósito, pueden mencionarse las siguientes: compuestos carbonílicos, que contienen un halógeno enlazado al carbono en la posición alfa con respecto al grupo carbonílico, mercaptanos halogenados en la posición alfa, compuestos nitrosos y similares. Sin embargo, tales compuestos no producen resultados enteramente satisfactorios en el endurecimiento fotoquímico de composiciones que contienen poliésteres insaturados, compuestos de un monómero del tipo acrílico o vinílico en combinación con un producto de policondensación de la clase arriba citada.
- 5.
- 10.

- Por consiguiente, el resultado puede ser productos que se endurecen imperfectamente o inferiores en color, en adición a lo cual, la adición de compuestos sensibles a la luz, hace a menudo inestable al poliéster insaturado, de forma que la vida propia es necesariamente corta.
- 15.

- Ahora se ha descubierto que es posible obtener composiciones que contienen poliésteres insaturados que son estables cuando se almacenan durante períodos prolongados y que endurecen foto-químicamente para producir géneros bien endurecidos, exentos de descoloración. Estas composiciones, previstas de acuerdo con la presente invención, contienen un poliéster insaturado, un sistema estabilizante compuesto de fosfitos orgánicos y sales amónicas cuaternarias y uno o más compuestos que descomponen bajo la acción de la luz, que
- 20.
- 25.

374952



constan de haluros sulfonílicos orgánicos. Tales composiciones endurecen por la acción de la luz sin la aplicación de calor y en ausencia de compuestos de peróxido; además, no requieren, para el endurecimiento, ninguna separación previa del sistema estabilizante.

5. Asimismo, las composiciones, aquí propuestas, endurecen en el aire, sin la acción protectora de parafinas o ceras de parafina, tal como se utilizan comunmente en el estado presente del arte, aún cuando normalmente es preferible emplear tales sustancias.

10. Los poliésteres insaturados, que pueden utilizarse para los propósitos de la presente invención, son aquellos que, como ya se expuso, constan de un monómero de tipo acrílico o vinílico en combinación con un producto de policondensación obtenido a partir de ácidos poli-carboxílicos y alcoholes poli-hidroxicos cuando está presente una insaturación no-aromática en una u otra de estas clases de compuestos.

15. Los que se utilizan normalmente, son los compuestos arilvinílicos y en particular el estireno, en combinación con el producto de policondensación obtenido a partir de alcoholes dihidroxílicos saturados y ácidos dicarboxílicos insaturados, tal como, por ejemplo, ácidos maléico, fumárico, itacónico y citracónico.

20. Para los propósitos de la presente invención, también se pueden utilizar, sustancias modificadas obtenidas

25.



374952

por la adición, durante la poli-condensación, de cantidades pequeñas de ácidos monocarboxílicos o alcoholes monohidroxílicos o de ácidos que tienen más de dos grupos carboxílicos para la molécula o alcoholes que tienen más de dos grupos hidroxílicos para la molécula.

5.

Finalmente, los ácidos carboxílicos insaturados, mencionados anteriormente, pueden reemplazarse parcialmente mediante cantidades equivalentes de ácidos dicarboxílicos insaturados, tales como, por ejemplo, ácidos succínico, adípico, azelaico o ftálico.

10.

En los poliésteres insaturados, la cantidad de monómero acrílico o vinílico puede ser, preferentemente, entre 20% y 70% por peso, preferentemente de estireno.

15.

Las características de los poliésteres, utilizados preferentemente en la presente invención, se encuentran dentro de los siguientes límites:

Viscosidad en cps. a 25°C: de 600 a 1.200 y preferentemente de 600 a 800; número de ácido (seco): de 30 a 50 y preferentemente de 35 a 45.

20.

La cantidad de compuestos fosfito estabilizantes presente en las composiciones de poliéster insaturado se encuentra de preferencia entre 100 y 1.000 p.p.m.

Entre los fosfitos orgánicos apropiados para los propósitos de la presente invención, se prefieren los

= 5 =

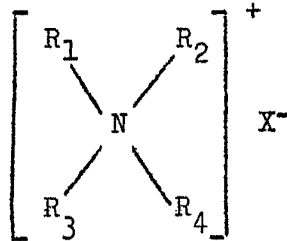
374952



fosfitos alquílicos, tal como por ejemplo, fosfito trimetílico y fosfito trietílico, y fosfitos arílicos, tal como por ejemplo, fosfito trifenílico.

5. El sistema estabilizante contiene asimismo, como se observó, compuestos amónicos, es decir compuestos del tipo:

10.

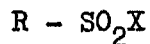


en la que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 comprenden radicales alquílicos, arílicos o aralquílicos, mientras que X representa el halógeno.

15. Ejemplos de tales compuestos son cloruro trimetilbencil-amónico, cloruro trietil-bencil-amónico y cloruro triisopropil-bencil-amónico.

Las sales amónicas cuaternarias descritas, están presentes en las composiciones aquí propuestas en cantidades de preferencia, de 500 a 2.000 p.p.m.

20. Los compuestos descomponibles en la luz, que pueden utilizarse para los propósitos de esta invención, son aquellos que tienen la fórmula general



en la que X significa halógeno, preferentemente cloro, mientras



374952

que R representa un radical alquílico, fenílico, aralquílico, naftílico o alquil-naftílico.

Ejemplos de compuestos de este tipo son: cloruro 2-naftalen-sulfonílico, cloruro p-toluen-sulfonílico y cloruro bencen-sulfonílico.

5.

Los haluros sulfonílicos mencionados, se adicionan a las composiciones de poliéster insaturado, aquí propuestas, en cantidades, de preferencia, de 0,1% a 4,0% por peso.

El método, por el cual las substancias sensibles a la luz se adicionan al poliéster insaturado que contiene el sistema estabilizante, no es crítico, pero en cualquier caso debe excluirse incluso la luz indirecta.

10.

En particular, el agente sensible a la luz se puede adicionar al poliéster insaturado mientras se mantiene la agitación, a una temperatura de aproximadamente 40°C a 50°C, hasta que se completa la solución.

15.

Las composiciones de poliéster insaturado, aquí propuestas, son estables cuando se almacenan durante periodos de más de 4 meses e incluso de más de 5 meses y producen géneros tenaces, brillantes y bien endurecidos, cuando se irradian con luz que tiene, más particularmente, una longitud de onda de 2.500 a 4.000 Ångströms.

20.

En particular, estas composiciones son asimismo estables en presencia de aceleradores metálicos (sales de cobalto, por ejemplo, tal como naftenato de cobalto, octoato de cobalto y

25.



374952

talato de cobalto), que se pueden adicionar para el propósito de provocar el endurecimiento en profundidad, como, por ejemplo, donde se aplica la composición de resina a un substrato poroso o endurecido en espesores relativamente grandes (que exceden

5. 200 micras).

El procedimiento adoptado en los ejemplos experimentales dados en virtud de esto, es como sigue:

Un matraz equipado con agitación, refrigeración, un termómetro y medios para la inyección de gas inerte, se carga con reactivos que constan de propilenglicol, ácido fumárico y anhídrido ftálico.

10.

Asimismo, se adiciona fosfito orgánico, en las cantidades ya especificadas.

Luego, se aplica calor mientras se hace afluir nitrógeno, elevándose la temperatura gradualmente a aproximadamente 160°C, con el agitador funcionando.

15.

A continuación se eleva la temperatura por 5°C cada hora hasta un nivel de 200°C a 205°C, manteniéndose ésta hasta que el producto reaccional tiene una viscosidad de Gardner entre

20.

U y V, determinada en una solución que contiene 66% por peso de estireno.

Luego se enfría la totalidad a unos 150°C y se adicionan hidroquinona y la sal amónica cuaternaria.

La dilución con estireno se realiza a una temperatura de 90°C a 100°C, para llevar el contenido de estireno de la

25.

374952



composición a aproximadamente el 65% por peso.

La sustancia sensible a la luz, tomada del grupo de compuestos ya referidos, se adiciona al poliéster insaturado a una temperatura de 40°C a 50°C, manteniéndose la agitación hasta que se completa la solución.

Se efectúan ensayos de estabilidad en las composiciones de poliéster insaturado al situar muestras en una atmósfera de temperatura controlada a 64°C \pm 1°C.

Cada día de estabilidad a esta temperatura es equivalente a un mes de estabilidad de las citadas muestras cuando se mantienen en la oscuridad, fuera de contacto con peróxidos, a temperatura ambiente (aprox. 20°C).

Durante el endurecimiento de las composiciones de poliéster insaturado, las muestras, en la forma de película, se irradian con luz ultravioleta producida de una lámpara vertical de 125 vatios de tipo 5720B/00 (Philips).

El grosor de la película, extendida sobre una lámina de vidrio, se mantiene en todos los casos a un valor constante de 200 micras.

La película se expone a la acción de la luz a una distancia constante de 10 cm durante un período de 5 minutos y luego para un ulterior período de 5 minutos, se gira la pieza de ensayo a una posición a 90° de la primera.

Se mide la dureza de la muestra mediante el péndulo de Koenig, treinta minutos después de finalizar la irradiación.



374952

EJEMPLO 1

Se adopta el procedimiento descrito, con la policondensación de:

5. 2,45 moles de propilenglicol,
 1,25 moles de ácido fumárico,
 1,50 moles de anhídrido ftálico

a lo que se adiciona fosfito trifenílico en una cantidad tal, como para llevar su contenido en la composición de poliéster a aproximadamente 500 p.p.m.

10. Se continua la condensación hasta que el número de ácido es de 45.

Para completar la reacción se aplica refrigeración a 150°C, se adicionan hidroquinona (50 p.p.m.) y cloruro trimetil bencil-amónico (800 p.p.m. referido a la composición final)

15. y luego se realiza la dilución con estireno a aproximadamente 90°C hasta que su contenido en la composición es de 65% por peso.

Finalmente se adiciona a 40°C, cloruro 2-naftil-sulfonílico en la extensión de 1% por peso.

20. Cuando se endurece, como se describe en esta descripción, el resultado es una película brillante que tiene una dureza de 120", medida por el péndulo de Koenig.

Además, la composición tiene una estabilidad de más de 4 meses a 20°C.

20 070

= 10 =



374952

EJEMPLO 2

Se realiza como en el ejemplo 1, la policondensación de lo siguiente:

5. 2,10 moles de propilenglicol,
 1,00 mol de ácido fumárico,
 1,00 mol de anhídrido ftálico.

Al completar la condensación, el producto tiene un número de ácido de 39.

10. La composición obtenida al seguir el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, tiene una estabilidad a 20°C de más de 5 meses y endurece para formar una película brillante con una dureza de 104" medida por el péndulo de Koenig.

EJEMPLO 3

15. Se realiza como en el ejemplo 1, la policondensación de lo siguiente:

 1,76 moles de propilenglicol,
 0,67 moles de ácido fumárico,
 1,00 mol de anhídrido ftálico.

20. Al completar la condensación, el producto tiene un número de ácido de 36.

La composición obtenida por el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, tiene una estabilidad a 20°C de más de 5 meses y endurece para formar una película brillante con una dureza de 95" medida por el péndulo de Koenig.



374952

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la patente italiana nº 852.644 (Nº prov. 25745-A/68) del 31 de Diciembre de 1968.

5. 1. Procedimiento para preparar composiciones de poliéster insaturado, estables, endurecibles fotoquímicamente, caracterizado porqué se fusionan entre si:
 - a) un poliéster insaturado, que consta de i) un monómero insaturado tipo acrílico o vinílico y en combinación ii) un producto de poli-condensación de un ácido poli-carboxílico y un alcohol poli-hidroxiático, siendo el ácido o el alcohol insaturado no-aromáticamente, y
 - b) un sistema estabilizante, que consta de un fosfito alquílico o un fosfito arílico, una sal amónica cuaternaria y una substancia sensible a la luz de la fórmula general $R-SO_2X$, en la que X representa un halógeno y R representa un radical alquílico, fenílico, aralquílico, naftílico o alquil-naftílico.
- 10.
- 15.
20. 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el monómero insaturado es estireno.
3. Procedimiento, según la reivindicación 1 ó 2, en



374952

el que el monómero insaturado está presente en la extensión del 20% al 70% por peso.

4. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el fosfito se selecciona de fosfito trimetílico, fosfito trietílico o fosfito trifenílico.

5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el fosfito está presente en la extensión de 100 a 1.000 p.p.m.

6. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la sal amónica cuaternaria está presente en la extensión de 500 a 2.000 p.p.m.

7. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los compuestos sensibles a la luz están presentes en la extensión de 0,1% a 4,0% por peso.

8. Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes, en el que se elaboran productos endurecidos por irradiación de las composiciones con luz que tiene una longitud de onda de 2.500 a 4.000 Ångströms.

9. Procedimiento para preparar composiciones de poliéster insaturado.

Según se describe y reivindica en la presente me-

= 13 =

374952

27



moria descriptiva que consta de 13 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid a, 27 de Diciembre de 1.969.

p.a.

JUAN REY PADILLA

Por D^o

Firmado: LUIS REY PADILLA