

386718



SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I. P. C.  
CLASE C 08  
SUBCLASE G

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES DE POLIESTERES", a favor de la firma SOCIETA ITALIANA RESINE S.p.A., residente en MILAN (Italia) Via Grazioli 33.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a composiciones endurecibles particulares que comprenden poliésteres líquidos insaturados y a un método para su preparación.

- Más precisamente, el invento se refiere a emulsiones acuosas estables que comprenden poliésteres líquidos insaturados en combinación con sustancias orgánicas aromáticas particulares que contienen grupos fenólicos y grupos amínicos terciarios en la molécula. Tales emulsiones se endurecen por acción de catalizadores constituidos por sustancias peroxídicas, dando productos de altas propiedades mecá-
- 5.
- 10.

386718



nicas y aptos para toda clase de usos. Cabe señalar que en el curso de esta descripción la expresión "poliésteres líquidos insaturados" se entiende referida a combinaciones entre un compuesto aril-vinílico y el producto que se obtiene policondensando ácidos policarboxílicos insaturados con alcoholes polihidroxílicos. La patente norteamericana Nº 2,855,373, depositada el 5.11.1952, describe una clase de poliésteres líquidos insaturados que consisten en un monómero insaturado (ftalato de dialilo o estireno) en combinación con el producto de policondensación obtenido de un ácido alfa-beta-dicarboxílico insaturado, glicoles que contienen de 2 a 10 átomos de carbono en la molécula y un polialquilenglicol de peso molecular alto.

Tales poliésteres pueden emulsionarse fácilmente con el agua para producir emulsiones que fráguan por la acción de los catalizadores y aceleradores utilizados normalmente en la industria para endurecer los poliésteres líquidos insaturados. De esta manera se obtienen productos endurecidos de buenas propiedades mecánicas, pero que a pesar de todo presentan una cualidad indeseada, la de tender con el tiempo a expeler parte del agua que contienen.

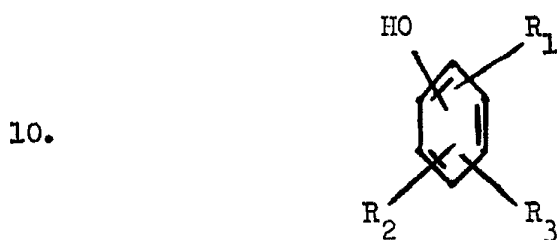
Se ha comprobado también que las emulsiones descritas en dicha patente norteamericana dan, cuando se las añaden cargas de relleno inertes y luego se endurecen, productos de propiedades mecánicas bajas.

Ahora se ha descubierto que es posible eliminar, o al menos reducir, los inconvenientes de que adolecía la práctica anterior si las emulsiones acuosas de los poliésteres líquidos insaturados del tipo que se describe en dicha patente norteamericana se preparan en presencia de estabilizadores



particulares, constituidos por compuestos orgánicos aromáticos que contienen en la molécula grupos fenol-hidroxílicos y grupos amínicos terciarios.

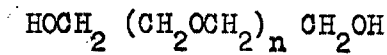
5. Más precisamente, los estabilizadores, que constituyen uno de los objetos de este invento, para las emulsiones son las substancias orgánicas de la fórmula general siguientes:



15. en la que  $R_1$  representa un grupo del tipo  $-R_4 - N \begin{matrix} / R_5 \\ \backslash R_6 \end{matrix}$  (donde  $R_4$ ,  $R_5$  y  $R_6$  son radicales hidrocarbúricos con 1 a 4 átomos de carbono);  $R_2$  representa hidrógeno o tiene el mismo significado que  $R_1$ ; y  $R_3$  representa hidrógeno o hidroxilo (fenol) o tiene el mismo significado que  $R_1$ .

20. Los poliésteres líquidos insaturados aptos para la conversión en emulsiones acuosas estables según este invento están constituidos por la combinación de un monómero de tipo aril-vinílico y el producto insaturado que se obtiene por policondensación de ácidos policarboxílicos con alcoholes
25. polihidroxílicos y polioxietilenglicoles, estos últimos constituidos por los productos de peso molecular 150 a 3000 y preferentemente de 500 a 1500 que tienen la fórmula general siguiente:

386718



- Más precisamente, se usan los productos de policondensación que tienen un índice de acidez de 5 a 50, obtenidos por reacción de ácido maléico y/o ácido fumérico con una mezcla de compuestos hidroxilados constituida por polioxietilenglicoles tales como los definidos antes, en cantidad de 2 a 50% en peso, mientras el resto del porcentaje consiste en etilenglicoles y/o propilenglicoles.
- 5.
10. Se ha comprobado que los mejores resultados se obtienen cuando, en la policondensación, los ácidos insaturados que se han mencionado antes están substituidos en parte por ácidos ftálicos.
- Más precisamente, en la policondensación se mantiene una relación molar de ácido maléico y/o ácido fumérico a ácido ftálico de 0,5:1 a 2:1.
- 15.
- Cabe señalar que según otro aspecto de este invento es posible condensar los ácidos policarboxílicos definidos antes con los etilenglicoles y/o propilenglicoles y, separadamente, con los polioximetilenglicoles.
- 20.
- Luego se mezclan los policondensados resultantes, preferentemente después de añadir el compuesto aril-vinílico, con lo cual se obtienen poliésteres líquidos insaturados que son útiles para los fines de este invento.
- 25.
- Entre los poliésteres líquidos insaturados es posible utilizar, en calidad de compuesto arilvinílico, el estireno en cantidades de 5 a 50% en peso respecto al producto de la policondensación.



Con el uso de los estabilizadores de este invento, los poliésteres líquidos insaturados que se han definido antes pueden ser convertidos en emulsiones estables que contienen hasta el 50% e incluso hasta el 80%, en peso, de agua

5. cuando la proporción entre el número de grupos amínicos terciarios contenidos en el estabilizador y el número de grupos carboxílicos libres contenidos en el producto de la policondensación está comprendida entre 0,1:1 y 1:1.

10. Entre los estabilizadores pertenecientes a la clase general que se ha definido antes se prefieren los siguientes: el 2,4,6-tri-(dimetilamino)-metil-fenol, el 2,4,6-tri-(diethylamino)-metil-fenol, el 2,4,6-tri-(metiletilamino)-metilfenol y el 2,4,6-tri-(dimetilamino)-etilfenol.

15. En las condiciones que se han descrito es posible obtener emulsiones acuosas que son estables en el curso del tiempo y a las que pueden añadirse cargas de relleno inertes en cantidades de 5 a 60% en peso respecto al poliéster líquido insaturado.

20. Más precisamente, en la preparación de emulsiones según este invento el estabilizador se añade al poliéster líquido insaturado y la mezcla resultante se agita hasta lograr la homogeneización completa.

25. A continuación se agita enérgicamente el producto resultante mientras se le añade agua, con un pH entre 5,5 y 6,5, con lo que se obtiene la emulsión estable.

En la preparación de emulsiones con cargas de relleno, los rellenos inertes se añaden preferentemente a la suspensión que se mantiene en estado de agitación suave.



Las emulsiones resultantes se endurecen facilmente por acción de los catalizadores constituidos por los compuestos peroxídicos que normalmente se usan en la industria para endurecer los poliésteres líquidos insaturados.

5. Para este fin es posible utilizar: el peróxido de laurilo, el peróxido de bencilo, el peróxido de metiletiletona y el hidroperóxido de cumeno, normalmente en cantidades de 0,1 a 3% en peso respecto al poliéster líquido insaturado.
10. Además de las substancias peroxídicas, el endurecimiento puede efectuarse en presencia de activadores constituidos por sales metálicas como las sales de cobalto, de zinc, de vanadio y de manganeso y/o compuestos orgánicos básicos, como la dimetil-anilina. Los aceleradores metálicos se usan normalmente en cantidades de 0,005 a 0,5% en peso respecto al poliéster líquido insaturado y la cantidad se calcula como metal. En particular, dichos aceleradores, cuyas cantidades se miden en proporción al tiempo de gelificación deseado, se añaden al poliéster líquido insaturado, junto con los estabilizadores ya definidos, antes de la formación de la emulsión acuosa. Las cargas inertes que pueden usarse para los fines de este invento consisten en carbonatos, sulfatos, caolín, cuarzo, pizarra, dióxido de titanio, mica y talco y se añaden a las emulsiones acuosas en cantidades de acuerdo con las indicaciones que se han expuesto antes.
- 15.
- 20.
25. En el endurecimiento de emulsiones de poliéster según este invento se obtienen, por la técnica de moldeo, normalmente efectuada a la presión del ambiente, o incluso a presión superior o inferior a la del ambiente, cuerpos de



tamaño y forma apropiados.

Actuando de este modo se consigue la ulterior ventaja de que los productos endurecidos se desprendan fácilmente del molde sin necesidad de ayudas para separarlos.

5. Los productos obtenidos tienen además altas propiedades mecánicas y de resistencia a la llama.

10. Una ventaja básica de tales productos sobre los que suelen obtenerse con los poliésteres normales reside en el menor coste, por cuanto incluyen agua como elemento estructural. Merece señalarse que tales productos pueden someterse a presiones hasta 150 atmósferas sin que aparezca ningún signo de expulsión del contenido de agua.

15. Por otra parte, las composiciones de este invento tienen escaso grado de toxicidad y, en el endurecimiento, alcanzan máximos de temperatura tan bajos como para eliminar todo riesgo de fractura de los productos.

Por último, los productos endurecidos pueden elaborarse por las técnicas normales utilizadas para la madera.

20. Los experimentos que siguen sirven para ilustrar mejor el invento, sin que impliquen limitación de éste en ningún sentido.

#### EJEMPLO 1

25. En un recipiente de vidrio provisto de termómetro, agitador, separador para productos condensables y sistema para inyectar gases inertes se depositan: propilenglicol (1,5 moles) y ácido isoftálico (1 mol).

Se calienta la mezcla a 210°C, con agitación y en un gas inerte, hasta un índice de acidez de 45 a 50.



Luego se la enfria hasta unos 180°C y se añade: propilenglicol (0,6 moles) y anhídrido maléico (1,0 mol). A continuación se calienta a temperaturas de 195 a 200°C.

5. Se mantienen estas temperaturas hasta que el policondensado presenta un índice de acidez de 40 a 50 y una viscosidad Gardner Z-Z1, medida a 25°C y en solución de estireno al 70%. Luego se enfría la masa y se le añade tercibutil-catecol en cantidad equivalente a 100 ppm.

10. El producto se diluye con estireno a temperatura de 90° a 100°C y con gran agitación, hasta que el contenido de materia sólida es del 60% aproximadamente.

#### EJEMPLO 2

15. Por cada 100 partes en peso de poliéster líquido insaturado obtenido como se ha descrito en el Ejemplo anterior se añaden 2 partes en peso de una solución estirénica al 50% de 2,4,6-tri-(dimetilamino)-metil-fenol, 0,5 partes en peso de dimetil-anilina y 2,5 partes en peso de octoato de cobalto metálico al 6%. Se agita la mezcla hasta lograr la homogeneización completa y a continuación se pone el agitador 1500 rpm

20. y se añade 1 parte en peso de agua no desmineralizada, a pH de 6 aproximadamente, por cada parte en peso de poliéster líquido insaturado. A la solución resultante, que se mantiene en agitación ligera, se agrega carbonato cálcico en cantidad de 1 parte en peso por cada parte en peso de poliéster líquido

25. insaturado. Al cabo de unos minutos se interrumpe la emulsión y se separa el agua.

#### EJEMPLO 3

Se depositan en un recipiente de vidrio: dipropilen-



glicol, anhídrido maléico y polioximetilenglicol (de peso molecular 1500) en la relación molar de 1:1:0,03.

5. Se calienta hasta 160°C en corriente de gas inerte y con agitación. Luego se eleva gradualmente la temperatura hasta 195°C en el curso de unas 3 horas, con lo que resulta un producto que tiene un índice de acidez de 55-60.

10. A continuación se incrementa el flujo de gas inerte y, con una viscosidad Gardner Q-T (medida a 25°C en solución toluénica al 70%) y con acidez de 40 aproximadamente, se enfria la mezcla hasta 150°C.

Se agrega a continuación hidroquinona en cantidad equivalente a 100 ppm.

15. Por último, se diluye con estireno a 100°C hasta obtener un contenido de materia seca del 50% aproximadamente.

#### EJEMPLO 4

20. A 100 partes en peso de poliéster líquido insaturado como el obtenido en el Ejemplo 3 se añaden 0,05 partes en peso de una sal amónica cuaternaria al 5% en estireno y 2 partes en peso de octoato de cobalto al 6%.

Se homogeneiza la mezcla y luego se le agregan 100 partes en peso de agua no desmineralizada, con un pH de 6 aproximadamente, mientras el agitador actúa a 1500 rpm.

25. Se obtiene así una emulsión estable, a la que se añaden 2 partes en peso de peróxido de metiletilcetona.

La composición obtenida de este modo presenta un tiempo de gelificación de 24 horas a la temperatura del ambiente.



Dejándola endurecer por 2 horas a 100°C en moldes metálicas se obtienen productos de las propiedades siguientes: resistencia a la flexión, 86,4 kg/cm<sup>2</sup>; módulo de elasticidad, 8.4.10<sup>3</sup> kg/cm<sup>2</sup>. Una muestra del producto endurecido

5. mantenida en un ambiente de 100°C por 24 horas mostró una pérdida de peso del 40% aproximadamente.

EJEMPLO 5

90 partes en peso del poliéster líquido insaturado obtenido en la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1.

10. se mezclan con 10 partes en peso del poliéster líquido preparado tal como se ha descrito en el Ejemplo 3.

Luego se homogeneiza la mezcla con 1 parte en peso de 2,4,6-tri-(dimetilamino)-metil-fenol, 2,5 partes en peso de octoato de cobalto al 6% y 0,5 partes en peso de dimetilaminilina.

15.

Mientras se mantiene el agitador a 1500 rpm, se añaden 100 partes en peso de agua no desmineralizada, a pH de 6 aproximadamente. Resulta una emulsión muy estable, que no demuestra pérdida de peso después de mantenerla a la

20. temperatura del ambiente por 4 horas a unos 150 mm de Hg.

Por otra parte, la viscosidad de la emulsión a 20°C, expresada en centipoises, es de 6500.

Añadiendo a la emulsión 2 partes en peso de peróxido de metiletilcetona, se obtiene una composición con un

25. tiempo de gelificación de 38 minutos, la cual se endurece luego manteniéndola en moldes metálicos a 100°C por 2 horas,

Se obtiene así un producto endurecido que presenta los datos siguientes: resistencia a la flexión, 210 kg/cm<sup>2</sup>;



resistencia a la torsión,  $5,2 \text{ kg/cm}^2$ ; resistencia al impacto,  $1,7 \text{ kg/cm/cm}^2$ ; módulo de elasticidad,  $7,5 \cdot 10^3 \text{ kg/cm}^2$ .

5. Calentando a  $100^\circ\text{C}$  durante 24 horas el producto endurecido, se produce una pérdida de peso del 25% aproximadamente.

#### EJEMPLO 6

10. 85 partes en peso de poliéster líquido insaturado obtenido tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, se mezclan con 15 partes en peso del poliéster que se ha descrito en el Ejemplo 3.

15. Procediendo exactamente tal como se ha descrito en el Ejemplo 5, se obtiene una emulsión estable, que después de mantenerla a la temperatura del ambiente por 4 horas a 150 mm de Hg aproximadamente manifiesta una pérdida de peso de 0,3%.

Por último, la viscosidad de la emulsión a  $20^\circ\text{C}$  es de 7250 centipoises.

20. Añadiendo a la emulsión 2 partes en peso de peróxido de metiletilcetona se obtiene una composición con un tiempo de gelificación a  $20^\circ\text{C}$  de 45 minutos. La composición se endurece manteniéndola en moldes metálicos a  $100^\circ\text{C}$  durante 2 horas.

25. El producto endurecido que así se obtiene presenta las propiedades siguientes: resistencia a la flexión, 235  $\text{kg/cm}^2$ ; resistencia a la torsión,  $7,4 \text{ kg/cm}^2$ ; resistencia al impacto,  $2,2 \text{ kg/cm/cm}^2$ ; módulo de elasticidad,  $8 \cdot 10^3 \text{ kg/cm}^2$ .

Calentando a  $100^\circ\text{C}$  por 24 horas el producto endurecido, se obtiene una pérdida de peso del 27%.



EJEMPLO 7

80 partes en peso del poliéster líquido insaturado obtenido de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1 se mezclan con 20 partes en peso del poliéster obtenido de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 3. Procediendo exactamente tal como se ha descrito en el Ejemplo 5, se obtiene una emulsión muy estable, que muestra una pérdida de peso de 0,7% aproximadamente después de mantenerla por 4 horas a la temperatura del ambiente y con presión de 150 mm de Hg aproximadamente.

10.

Por otra parte, la viscosidad de la emulsión a 20°C es de 7750 centipoises.

Añadiendo a la emulsión 2 partes en peso de peróxido de metiletilcetona, se obtiene una composición con un tiempo de gelificación a 20°C de 59 minutos, la cual se endurece manteniéndola en moldes metálicos a 100°C por 2 horas.

15.

Se obtiene así un producto endurecido que presenta las propiedades siguientes: resistencia a la flexión, 205 kg/cm<sup>2</sup>; resistencia a la torsión, 1,1 kg/cm<sup>2</sup>; resistencia al impacto, 2 kg/cm/cm<sup>2</sup>; módulo de elasticidad, 5.5.10<sup>3</sup> kg/cm<sup>2</sup>.

20.

Calentando a 100°C por 24 horas el producto endurecido, se produce una pérdida de peso del 25% aproximadamente.

EJEMPLO 8

70 partes en peso del producto de condensación obtenido tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, se mezclan con 15 partes en peso del producto de policondensación obtenido tal como se ha descrito en el Ejemplo 3. A esta mezcla

25.



se añaden luego 15 partes en peso de estireno, 2,5 partes en peso de solución de octoato de cobalto al 6% y 2 partes en peso de solución de estireno al 50% en 2,4,6-tri-(dimetilamino)-metil-fenol.

5. Al producto resultante se agregan 50 partes en peso de agua y 50 partes en peso de talco, mientras se agita la mezcla vigorosamente.

Se obtienen así una emulsión estable, a la que se añaden 2 partes en peso de peróxido de metiletilcetona.

10. Haciendo endurecer la emulsión a 100°C por 2 horas en moldes metálicos, se obtienen productos con una resistencia a la flexión de 125 kg/cm<sup>2</sup>.

Estos productos, mantenidos a 100°C por 24 horas, muestran una pérdida de peso del 10% aproximadamente.

= . =

25.

#### REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana n.º 26.199-A/69 del 23.12.69.

20.

1.- Procedimiento para la obtención de composiciones de poliésteres, líquidos, insaturados, capaces de emulsificación en agua, caracterizados porque, en caliente, con agitación y en presencia de gases inertes, se condensan ácido maleico y/o fumárico con componentes hidroxílicos, de los que el 2 a 50% en peso está constituido por polioxietilenglicoles de peso molecular 150 a 3000, mientras el resto son etilengli-

25.

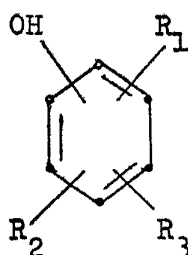
mg



coles y/o propilenglicoles, llevando la reacción hasta alcanzar un índice de acidez de 5 a 50, enfriándose seguidamente la masa y diluyendo el producto resultante con una proporción de estireno del 15 al 50% en peso respecto al producto de policondensación, con adición simultánea de un estabilizador de la emulsión elegido entre los compuestos de la fórmula general

5.

10.



15.

en la que  $R_1$  representa el grupo del tipo  $-R_4 - N \begin{matrix} R_5 \\ R_6 \end{matrix}$

(donde  $R_4$ ,  $R_5$  y  $R_6$  son radicales hidrocarbonados que contienen de 1 a 4 átomos de carbono);  $R_2$  representa hidrógeno o tiene el mismo significado que  $R_1$ ; y  $R_3$  representa hidrógeno o hidroxilo fenólico o tiene el mismo significado que  $R_1$ ,

20.

estabilizador que se halla en la composición en cantidad tal que la relación entre el número de grupos amínicos terciarios y el número de grupos de carboxilo libres en el producto de la condensación se halla entre 0,1:1 y 1:1,

25.

e incorporándose en solución estirénica, así mismo, un acelerador constituido por una cantidad de 0,005 a 0,5 % en peso, respecto al políester líquido insaturado, de una sal metálica;

*ME*



adicionando por último, con agitación enérgica, agua con un pH entre 5,5 y 6,5, hasta una proporción de 50 a 80% en peso, para, seguidamente, disminuyendo la agitación, incorporar 5 a 60% de un relleno inerte, respecto al poliéster líquido insaturado.

5.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el peso molecular de los polioxietilenglicoles se elige preferentemente entre 500 y 1500.

10. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que los compuestos estabilizadores se eligen entre el 2,4,6-tri-(dimetilamino)-metilfenol, el 2,4,6-tri-(dietilamino)-metilfenol, el 2,4,6-tri-(metiletilamino)-metilfenol y el 2,4,6-tri-(dimetilamino)-etilfenol.

15. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes caracterizado en que en el producto de la policondensación, el ácido maléico y/o ácido fumárico está substituido parcialmente por ácidos ftálicos de modo que la relación molar entre el ácido maléico y/o el fumárico y los ácidos ftálicos esté comprendida entre 0,5:1 y 2:1.

20. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que la sal metálica se elige entre las sales de cobalto, de zinc, de vanadio y de manganeso.

25. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado por elegirse el relleno entre los carbonatos, sulfatos, caolín, cuarzo, pizarra, dióxido de titanio, mica y talco.

McE

38 6718

= 16 =



7.- Procedimiento para la obtención de composiciones de poliésteres.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 16 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 22 DIC. 1970

P.a.

JAIME ISERN

p. p.

Elaborador: JOSE F. NIETO

*m e*