

Cas PL-158

20



387451

387451

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>08</u>
SUBCLASE <u>F</u>

por "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACIÓN EN CONTINUO O DISCONTINUO DE RESINAS DE POLIÉSTERES INSATURADOS" a favor de la firma francesa PROGIL S.A. residente en PARIS (8ème) (Francia), 77 rue de Miromesnil,

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un nuevo procedimiento para la fotopolimerización de resinas de poliésteres insaturados sobre un soporte de metal líquido.

La fotopolimerización de estas resinas se practica desde hace mucho tiempo en presencia de un fotoiniciador. Para este fin se han preconizado numerosos compuestos (Mac Closkey y Bond, "Industrial and Engineering Chemistry", Octubre 1955, páginas 2125-2128).

La reacción de fotopolimerización efectuada a temperatura ordinaria bajo lámparas de radiación ultravioleta-

POOR  
QUALITY

387451

20



ta y en presencia de iniciador añadido a la resina, se realiza en condiciones exotérmicas que requieren la eliminación continua del calor desprendido. A causa de la viscosidad y la mala conductibilidad térmica de la resina, este desprendimiento de calor no puede efectuarse de manera constante y regular en la realización clásica de la fotopolimerización. De ahí se derivan recalentamientos más o menos localizados, perjudiciales para el producto polimerizado tanto por lo que atañe a su aspecto como a su propiedades mecánicas y a la aparición de tensiones internas.

5. Para evitar estos inconvenientes, se puede intentar el despliegue en el tiempo del desprendimiento térmico; pero con ello se aumenta la duración de la polimerización.

10. La peticionaria ha podido evitar los fenómenos de recalentamiento poniendo en práctica una técnica particular de fotopolimerización que constituye el objeto de este invento. En efecto, acaba de descubrir que, sometiendo a la acción de las radiaciones luminosas la resina de poliéster colada sobre un soporte de metal en estado líquido, se obtiene un polimerizado que presenta mejora en el aspecto y las propiedades mecánicas a causa de la ausencia de tensiones internas en el material.

15. Al estar colada sobre el metal líquido, la resina de poliéster insaturado forma una capa flotante que se desparrama según las dimensiones de la cuba que contiene

20. 25.

387451

20 ENE



el metal. Al final del desparramamiento se obtiene una capa de espesor constante, cuya cara inferior, aplicada al metal, es perfectamente plana. El metal de soporte contribuye además con un poder reflector importante para la

5. radiación luminosa, lo que permite utilizar mejor ésta. Por último, el metal desempeña la misión de cambiador térmico, que permite evacuar las calorías resultantes de la exotermia de la reacción de fotopolimerización. La evacuación de las calorías se realiza así de manera constante y regular, lo que
10. impide los recalentamientos locales, perjudiciales para el conjunto de las propiedades del producto polimerizado.

- Según una variante, se puede recubrir el metal con un medio líquido transparente a las radiaciones luminosas. En estas condiciones, cuando se cuele la resina, ésta se
15. deposita entre el metal y el líquido de recubrimiento; su cara inferior se aplica al metal, mientras que la superior establece contacto con el líquido transparente; la planeidad se obtiene gracias a la tensión interfacial entre la resina y dicho líquido. La utilización de este último mejora la
20. evacuación de las calorías, pues el líquido desempeña también la misión de cambiador térmico.

- El metal que sirve de soporte debe ser líquido, ya sea a la temperatura ordinaria (como en el caso del mercurio), ya sea a temperatura más alta, del orden de 30 a
25. 150°C (como en el caso, por ejemplo, de las aleaciones muy

387451



fusibles). (Pascal, "Nouveau traité de Chimie Minérale", tomo XX, 2º fascículo, págs. 1911-1917).

5. El medio líquido eventualmente utilizado en el que está sumergida la capa de resina (formando un conjunto que está sostenido por el metal líquido) debe ser siempre transparente a las radiaciones luminosas en las longitudes de onda convenientes para cada iniciador y presentar densidad apropiada que permita mantener cómodamente la resina en sumersión).
10. Entre los líquidos utilizables, cabe señalar el agua, los aceites minerales (parafina, vaselina, etc.) o vegetales de insaturación débil (estearina, palmitina, etc.). Pueden emplearse disolventes orgánicos, solos o en mezcla y juiciosamente elegidos en función de su punto de ebullición, pues las calorías desprendidas sirven para volatilizarlos. Por ejemplo, son muy convenientes el alcohol metílico o etílico, el cloruro de metileno, el tetracloruro de carbono y el monoclorobenceno.
15. La resina de poliéster diluida en el monómero de reticulación puede ponerse en contacto directo con el líquido si éste no es miscible con ella; en el caso contrario, se la puede separar por medio de una delgada membrana flexible o rígida, transparente a las radiaciones luminosas e inerte para los diversos productos en presencia. Cabe citar
20. como ejemplos las membranas de poliésteres tereftálicos
- 25.



(como el Mylar, marca registrada), de celofana (marca registrada), de polietileno, de caucho, etc.

Para la puesta en práctica del invento puede utilizarse cualquier resina de poliésteres insaturados de tipo

5. conocido; por ejemplo, diluciones en un monómero o una mezcla de monómeros etilénicos polimerizables, como el estireno, el acetato de vinilo, un compuesto acrílico o alílico, etc., de policondensados de diácidos o anhídridos no saturados, como el anhídrido maléico, el ácido maleico y el ácido
10. fumárico, que pueden contener ácidos saturados tales como los diversos ácidos ftálicos, el ácido sebácico, el ácido adípico, etc., con un diol como el etilenglicol, el propilenglicol, el dietilenglicol, un diol clorado, etc. El contenido de monómero polimerizable respecto a la resina puede
15. variar entre 25 y 70% en peso. Esta resina contiene la mayoría de las veces los estabilizadores clásicos, como la hidroquinona o sus ésteres.

La resina de poliésteres insaturados lleva añadida una cantidad comprendida generalmente entre 0,01 y 10% de

20. su peso, y preferentemente entre 0,05 y 2% de su peso, de un fotoiniciador de polimerización. Entre los iniciadores de tipo conocido cabe citar, por ejemplo, el diacetilo, el dibenzoilo, la benzofenona o mejor aún la benzoina o un éter alquilado de la benzoina, como, por ejemplo, el éter metílico,
25. etílico o propílico de la benzoina. Eventualmente pueden



añadirse a estos iniciadores generadores de radicales libres, como, por ejemplo, peróxidos orgánicos, derivados azoicos, etc.

5. Las longitudes de onda de radiación ultravioleta utilizadas generalmente se hallan entre 1500 y 5000 Angströms, y preferentemente entre 3000 y 4000 Angströms.

10. Esta técnica de fotopolimerización puede ponerse en práctica por un procedimiento discontinuo o continuo. En esta último caso, se aporta la resina continuamente al soporte de metal líquido, para formar una banda continua de resina que flota sobre la superficie metálica líquida. Esta banda, después de desparramarse sobre la superficie del metal, presenta espesor uniforme. El desparramamiento puede limitarse con paredes que no sean humectables por la resina. Esta  
15. misma medida es utilizable cuando se recurre, conforme a la variante citada, a un líquido de recubrimiento. En tal caso, la resina se aporta en continuo al metal recubierto por el líquido y forma una banda que flota entre la superficie metálica y el líquido de recubrimiento.

20. La banda de resina, de anchura y espesor definidos, se somete entonces en el curso de la irradiación a una tracción constante para sacarla del recinto de reacción. Se obtiene así una cinta calibrada de resina polimerizada. Este efecto de tracción de la resina polimerizada facilita  
25. y regula el desparramamiento de la resina no polimerizada

387451



todavía.

El procedimiento de este invento puede ponerse en práctica utilizando únicamente el soporte de metal líquido, sin medio líquido que lo recubra, por ejemplo para la

5. preparación de películas o placas delgadas de resina polimerizada. Cuando se quiere fabricar un material relativamente espeso, es recomendable agregar dicho medio líquido, para mejorar todavía el cambio de calor regular y evitar cualquier aparición de tensiones internas.

10. La técnica puesta a punto es de gran interés para la obtención de placas planas de resinas de poliésteres insaturados; se la puede utilizar también para la obtención de estratificaciones planas.

15. Los ejemplos que siguen demuestran como puede ponerse en práctica el invento.

#### EJEMPLO 1

20. Se preparó una resina de poliéster insaturado por dilución de 64 partes en peso de un policondensado de 1 mol de anhídrido ftálico y 1 mol de anhídrido maleico con 2,2 moles de propilenglicol en 36 partes en peso de estireno. La resina llevaba la adición de 0,01% de hidroquinona, como estabilizador, y de 0,1% de éter etílico de la benzoina, como fotoiniciador. Se coló luego esta resina en una cuba



387451

que contenía mercurio y se la expuso durante 8 minutos a la radiación de lámparas Philips HTQ 4, de 1 kilovatio, dispuestas a 40 cm del soporte y con longitud de onda de 3600 Angströms. Se obtuvo una placa de resina cuyo examen bajo luz polarizada demostró que carecía por completo de tensiones internas.

5. Para comparación, se reprodujo el ensayo del ejemplo anterior, pero reemplazando el mercurio por una placa de aluminio pulido. El examen con luz polarizada de la placa de resina resultante reveló numerosas tensiones internas,

EJEMPLO 2

En una cuba que contenía mercurio recubierto de aceite de vaselina se coló una composición de resina que llevaba adición de estabilizador y fotoiniciador, idéntica a la del Ejemplo 1. Después de desparramada, la resina formó una capa intermedia uniforme entre el mercurio y el aceite. Se la expuso entonces por 8 minutos a la radiación de lámparas Philips HTQ 4, puestas a 40 cm del soporte.

15. Después de la irradiación, se obtuvo una placa de resina cuyo examen con luz polarizada demostró que carecía por completo de tensiones internas.

20.



387451

EJEMPLO 3

Se preparó una aleación metálica de la composición siguiente:

- Bismuto.....15 partes en peso
- 5. - Plomo..... 8,5 " " "
- Estaño..... 4 " " "
- Cadmio..... 3 " " "

10. Se fundió esta aleación a 70°C y se la mantuvo a esta temperatura en una cuba. Se la recubrió entonces con agua y al baño así obtenido se aportó en continuo la resina del Ejemplo 1. Esta resina, que vino a situarse en la superficie de intersección de los dos elementos del baño, aparecía en forma de una capa uniforme de superficies planas.

15. Después del desparramamiento, se sometió la resina a la radiación de una serie de lámparas Philips HTQ 4, colocadas a 40 cm de distancia. La cinta de resina polimerizada que así se formó se recogió luego por medio de un dispositivo mecánico que: permitió extraerla del baño. Se

20. obtuvo así una placa de resina plana y continua; el examen de muestras de ésta con luz polarizada demostró que carecía de tensiones internas.

387451

20 ENE



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente francesa PV nº 70/02 013 del 21 de Enero de 1970.

5. 1. Procedimiento para la fotopolimerización en continuo o discontinuo de resinas de poliésteres insaturados, por exposición de dichas resinas a radiaciones luminosas en presencia de iniciadores fotosensibles, caracterizado por efectuarse la operación sobre un soporte de metal, líquido a temperatura inferior a 150°C.

15. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por utilizarse además un líquido transparente a las radiaciones luminosas, para que la resina colada sobre el soporte de metal forme una capa flotante intermedia entre este último y el citado líquido transparente.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que el soporte de metal puede ser un metal o una aleación, líquido a temperatura inferior a 150°C.

20. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado por ponerse la resina en contacto directo con el líquido de recubrimiento cuando éste no es miscible con ella.

*Prop.*

387451 20 ENE



5. Procedimiento según las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado por separarse mediante una membrana flexible o rígida la resina y el líquido de recubrimiento, cuando éstos son miscibles.
5. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado en que el líquido de recubrimiento puede ser el agua, aceites minerales o vegetales, disolventes orgánicos, como, por ejemplo, alcohol metílico o etílico, cloruro de metileno, tetracloruro de carbono o monoclorobenceno.
10. 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado en que la resina de poliésteres insaturados es una dilución en un monómero etilénico polimerizable de un policondensado de diácidos o anhídridos no saturados con dioles, pudiéndose utilizar en parte diácidos saturados.
15. 8. Procedimiento para la fotopolimerización en continuo o discontinuo de resinas de poliésteres insaturados.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 11 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 20 de Enero de 1971

p.a.

**JAIMES**

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ

*Roj.*