

406784



PATENTE DE INVENCION

=====
Ref: Your ref No. B-1735-Sp.

406784

Memoria Descriptiva

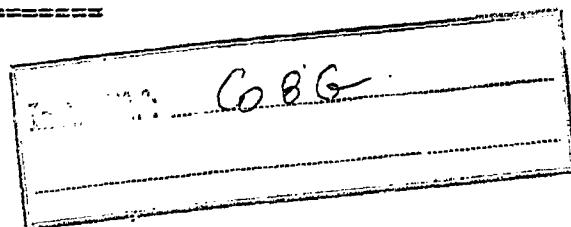
sobre:

Procedimiento para formar una emulsión de una resina de poliéster.

=====

Solicitante WOODS RESEARCH AND DEVELOPMENT CORP., entidad norteamericana, residente en P.O. Box 18547, 4900 North Santa Fe, Oklahoma City, Oklahoma 73118, EE.UU. de A.

=====



EXTRACTO DEL DESCUBRIMIENTO

Se describe la producción de una resina de poliéster sólida dilatada en agua, esterificando un ácido policarboxílico con un poliol, añadiendo un agente

5.



de reticulación, formando una emulsión de agua en aceite estabilizada por un agente emulsor y polimerizando después la resina. El agente emulsor se elige entre bencildimetilamina, trimetilhexametildiamina, isoforonadiazina y morfina.

5.

PRINCIPIOS FUNDAMENTALES DEL INVENTO

Este invento se refiere a un proceso para preparar resinas de poliéster dilatables en agua útiles como composiciones de moldeo, sustitutos de la madera, cementos hidráulicos y similares. Por otra parte, la invención se relaciona con métodos para preparar emulsiones muy estabilizadas de un poliéster, agente de reticulación y agua, y en particular con agentes emulsores para estabilizar dichas emulsiones.

10.

En la tecnología anterior a este invento ya se conocían las emulsiones de aceite. Por ejemplo, la patente Estadounidense Nº 3.256.219 describe una emulsión de agua en aceite que contiene un líquido orgánico polimerizable. Las emulsiones descritas en la patente anterior comprenden una fase oleaginosa, una fase acuosa discontinua y un sistema catalítico para promover la solidificación y endurecimiento de las emulsiones. Si se desea se pueden añadir otros componentes no polimerizables para una finalidad particular.

15.

20.

Cuando se trabaja con dichas emulsiones, particularmente aquellas donde la fase oleaginosa contiene una resina de poliéster no saturada, se ha observado que la fase acuosa se separa, no solamente bajo presión, si no también con el paso del tiempo en condiciones ambientales. Muchas aplicaciones de dichas resinas de poliéster dilatables en agua exigen el empleo de presiones notables, por ejemplo durante el bombeo de un cemento hidráulico de resina de poliéster dilatada en agua para entubar pozos de petróleo y operaciones similares.

25.

30.

406784

- 3 -



5. Con anterioridad a este invento, los productos disponibles en el mercado no han gozado de confianza. Las resinas de poliéster sin endurecer de las que se derivan emulsiones de agua en aceite han sufrido cambios muchas veces en sus formulaciones, indicando que los fabricantes han tratado de encontrar un producto más satisfactorio. Todas las emulsiones preparadas a partir de estos productos disponibles en mercado experimentan descomposiciones cuando se someten a presión y pérdida de fluido y separación cuando se intenta almacenar las emulsiones durante cierto tiempo. Las emulsiones anteriores a este invento exigen también una mezcla con gran esfuerzo cortante para formar la fase acuosa discontinua en la resina sin endurecer.

10. Además, se ha averiguado que se pueden atribuir propiedades deseables a los productos que tienen un elevado contenido de agua después de la solidificación, manifestado por la presencia de gotitas de agua en la emulsión de agua y aceite. Igualmente, cuando se encuentra presente un elevado contenido de agente de reticulación, por ejemplo estireno, se obtienen propiedades deseables adicionales. Los productos preparados a partir de resinas dilatadas en agua que tienen un elevado contenido de monómero o agente de reticulación tienen propiedades convenientes que hacen de ellos sustitutos de la madera atractivos. Como sustituto de la madera se pueden utilizar resinas de poliéster solidificables en la fabricación de mobiliario, paneles de paredes, estatuillas y otros productos.

15. Además, estas resinas de poliéster dilatado en agua con un elevado contenido de monómero presentan grandes vacíos cuando se elimina el componente acuoso después de haberse endurecido la resina. El gran espacio vacío y fácil moldeabilidad o plag

20.

25.

30.



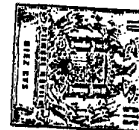
5. ticidad de dichas resinas dilatadas en agua hacen que sean un material atractivo para utilizarse como materia aislante, por ejemplo para utilizarse alrededor de conductos de agua dulce o de aguas residuales y similares. Dichas composiciones se pueden moldear in situ o se pueden fabricar antes de emplearlas.

10. No obstante, con anterioridad al presente invento dichas resinas de poliéter dilatables en agua han resultado insatisfactorias. El precio ha resultado elevado por lo que no han sido competitivas. Las emulsiones de agua en aceite que tienen un elevado de agua y monómero tienen una inestabilidad dimensional y una descomposición por presión aún mayores que aquellas emulsiones que contienen una menor cantidad de agua y agente de reticulación o monómero. Además, para formar las emulsiones de agua en aceite ha sido necesario efectuar la mezcla con un elevado esfuerzo cortante. Además, estas emulsiones se han tenido que polimerizar rápidamente después de su elaboración para evitar su descomposición. Con anterioridad a este invento estos atributos indeseables han hecho que
15. dichas resinas de poliéster se aceptaran muy lentamente.

20. Por lo tanto, sería conveniente formular un proceso para preparar resinas de poliéster dilatadas en agua y una emulsión de agua en aceite intermedia que no tuvieran las características consiguientes que quitaban el atractivo a las resinas de la tecnología anterior. Es conveniente aumentar la
25. cantidad de agua en la resina dilatada en agua para reducir el precio total de la resina, haciendo de este modo que resulte más atractiva desde un punto de vista económico. Además es conveniente disponer de una emulsión de agua en aceite que
30. tenga estabilidad dimensional en periodos prolongados de tiempo.

406784

- 5 -



5. po. Además, es conveniente desarrollar una emulsión que no se descomponga y que no pierda agua o humedad al someterse a presión. Asimismo, es conveniente desarrollar una técnica de emulsión que permita el empleo de aparatos mezcladores normales de bajo esfuerzo cortante en lugar de amasadoras de gran esfuerzo cortante como exigían las emulsiones de agua en aceite de la tecnología anterior.

RESUMEN DEL INVENTO

10. Por lo tanto, el presente invento proporciona una emulsión de agua en aceite muy estable que contiene un componente de poliéster solidificable, un procedimiento para preparar una resina de poliéster dilatada en agua y un método para formar una emulsión que contenga un poliéster, agua y un agente de reticulación.

15. La emulsión de agua en aceite comprende una resina no saturada, un agente de reticulación monómero sin saturación etilénica, agua y agentes emulsores elegidos entre bencildimetilamina, trimetilhexametildiamina, isofoconadamina y morfolina. El método para formar la emulsión a partir de un poliéster, agua y un agente de reticulación comprende combinar el poliéster, agua y agente de reticulación y mezclar con la misma un agente emulsor elegido entre benzildimetilamina, trimetilhexametildiamina, isofoconadamina y morfolina.

25. El procedimiento para elaborar una resina de poliéster dilatada, reticulada o polimerizada, comprende la operación de hacer reaccionar un ácido policarboxílico con un poliol para formar una resina de poliéster, en el supuesto que por lo menos uno de los dos reactivos de poliéster se pueda reticular en presencia de un agente de reticulación apropiado.
- 30.



5. do, combinándose la resina de poliéster con un agente de reticulación y agua para formar una mezcla, sometiendo después la mezcla por lo menos a una agitación de bajo esfuerzo cortante en presencia de una cierta cantidad de agente emulsor elegido entre benzildimetilamina, trimetilhexametilendiamina, isofoconadiazina y morfolina, eficaz para formar una emulsión de agua en aceite estable a partir del agua, poliéster y agente de reticulación polimerizando después la resina para formar un poliéster sólido dilatado en agua.

10. El presente invento se comprenderá mejor tomando como referencia la memoria descriptiva que sigue. Al leer la memoria descriptiva, muchas variaciones, modalidades y ventajas adicionales del procedimiento y de las emulsiones descritas en la misma, resultarán evidentes a los expertos en la materia.

15.

DEFINICION DE TERMINOS

20. Para facilitar la comprensión del descubrimiento presente por aquellos que lo hayan de emplear, se exponen a continuación las definiciones de los términos utilizados en la presente memoria. Estas definiciones pretenden ser una guía general; las variaciones resultarán evidentes a los expertos en la materia. Además también se describen los procedimientos de pruebas utilizados en los ejemplos.

25. El término "poliéster" comprende el producto de reacción de un alcohol polihídrico y un ácido policarboxílico en condiciones de esterificación. El término, según se emplea en la presente memoria, no comprende el agente de reticulación o monómero que puede copolimerizar con el poliéster para formar una composición sólida. El término "resina de poliéster"

30. se emplea para indicar la composición de poliéster-agen-

406784

- 7 -



- te de reticulación, tanto antes como después de haberse reticulado y polimerizado la composición. El término "ácido policarboxílico" comprende aquellos ácidos carboxílicos que tienen dos y tres grupos carboxi funcionales unidos a un grupo base. Los ácidos policarboxílicos comprenden ácido policarboxílicos alifáticos y aromáticos no saturados. El término "poliol" comprende aquellos alcoholes, tanto aromáticos como alifáticos, que contienen dos o más grupos hidroxil funcionales. El término "poliol" se utiliza de una forma sinónima con alcohol polihídrico. El término "no saturado" se emplea para indicar la presencia de vinilo o radicales polimerizables sin saturación etilénica en los ácidos policarboxílicos alifáticos y aromáticos y polioles. Cuando se utiliza el término "saturado" para limitar adicionalmente un término como puede ser un ácido dicarboxílico aromático, se comprenderá que el radical benzeno básico conserva su identidad y que los sustituyentes en el anillo de benzeno serán sustituyentes saturados o no saturados según sea el caso.
- Un "índice de acidez" o "contenido de ácido libre" es el número de miligramos de hidróxido potásico que se neutralizan por los grupos de ácido libre presentes en un gramo de resina de poliéster, por ejemplo. Esta determinación se suele realizar valorando una muestra en alcohol etílico caliente al 95 % y empleando fenolftaleína como indicador. El índice de acidez es una indicación del número de lugares de ácido carboxílico sin reaccionar que permanecen después de una reacción de esterificación, por ejemplo. El término "relación de equivalencias" se emplea en la presente memoria para dar una medida del número relativo de grupos sustituyentes activos en un componente de una composición dada con relación al número de

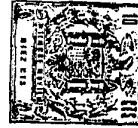


5. grupos sustituyentes activos en otro componente. Cuando se utiliza con respecto a dos ácidos, la relación indica el número relativo de grupos carboxi originalmente presente en cada uno de los ácidos diferentes antes de cualquier reacción de los mismos. Cuando se utiliza con respecto a un ácido y un poliol, la relación indica el número relativo de grupos carboxi con respecto a grupos hidroxí antes de cualquier reacción. Cuando se utiliza para definir los componentes de una resina poliéster, la medición se hace lógicamente en un momento determinado antes de la reacción de esterificación, v.g., con relación a los reactivos en lugar de los sustituyentes libres o sin reaccionar en el producto.
- 10.

15. La relación entre el índice de acidez y el número de miligramos del agente emulsor del presente invento empleado, se designa como "relación de equivalencia de neutralización". El alcance de equivalencias de neutralización es, lógicamente, el alcance de estas relaciones que se emplean dentro del alcance del presente invento.

20. Los agentes de reticulación empleados en el presente invento son en general compuestos sin saturación etilénica que pueden polimerizar y reticular con la resina de poliéster. En general, estos agentes de reticulación se añaden en forma de monómeros, cuyo monómero forma parte de la resina. Una emulsión de agua en aceite es aquella donde la fase oleagínea, incluyendo las materias polimerizables y por lo menos parte de los aditivos, es continua y la fase acuosa es discontinua. En ocasiones la tecnología considera una emulsión de agua en aceite como una emulsión inversa. El término "gel" y "tiempo de gelificación", según se emplea en la presente memoria, se refiere a mediciones de una prueba arbitraria formu
- 25.
- 30.

406784



- lada por la Comisión de Normas de la División de Plásticos Reforzados de la Sociedad de la Industria de los Plásticos (En adelante SPI) para dar una base común con que comparar la reactividad de sistemas resinosos. Los datos de la prueba SPI no se pueden emplear para obtener una indicación directa de los tiempos de endurecimiento necesarios para un sistema resinoso particular, puesto que este estará regido por la propia resina, el catalizador empleado, la temperatura de endurecimiento, la fuente de calor y la masa de la resina en cuestión, entre otros factores. En la prueba SPI, una cantidad normal de resina, generalmente catalizada con peróxido de benzoilo, se deposita en un tubo de ensayo y se introduce en un baño de agua a temperatura constante de $82,2^{\circ}\text{C}$. Un termopar centrado en la resina mide la temperatura según se efectúa el endurecimiento. El tiempo de gelificación se toma como el intervalo de tiempo entre las temperaturas de la resina de $65,5^{\circ}\text{C}$ a $87,7^{\circ}\text{C}$. El tiempo de gelificación es una frase descriptiva para este intervalo de tiempo y no significa necesariamente que la resina forme realmente un gel a estas temperaturas. Dependiendo de las características de las resinas particulares y otros factores descritos anteriormente, puede gelificar antes o después de alcanzar la temperatura de $87,7^{\circ}\text{C}$. El término "endurecimiento" se utiliza para indicar la formación de un producto final sólido.
- La palabra "separación" describe el fenómeno que tiene lugar cuando la emulsión de la resina, bien por emplear ingredientes o proporciones inadecuados o por sus propias características, se separa en agua y resina en lugar de permanecer en emulsión. El término "pérdida de líquido" se emplea para describir la separación del fluido que tiene lugar
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



cuando una emulsión se coloca en un recipiente con un filtro muy fino en el fondo. Después se ejerce una presión sobre la emulsión por medio de un gas inerte, como puede ser el nitrógeno. Se hace una medición bien de la cantidad de resina y/o la cantidad de agua que pasa a través del papel del filtro a estas presiones. La prueba de pérdida de líquido es valiosa para una base comparativa de formulaciones variables.

Otra prueba de presión que se puede utilizar para comparar las formulaciones variables se realiza por el procedimiento siguiente: Esta prueba consiste en determinar el régimen al que se fuerza el fluido desde una prensa de filtro que contiene una muestra de emulsión en condiciones específicas de presión y tiempo. Para las pruebas del presente invento se ejerce una presión total de $7,03 \text{ kg/cm}^2$ sobre la emulsión durante un periodo de 30 minutos. La prensa de filtro utilizada en el procedimiento de prueba es un conjunto de bastidor de prensa de husillo y una célula de filtro. La célula tiene un diámetro interior de $76,2 \pm 1,77 \text{ mm}$ y una altura de $127 \pm 6,35 \text{ mm}$. La parte superior de la célula se cierra con una junta y un tapón mecanizado que tiene un pequeño orificio para admitir un medio de presión. La parte inferior de la célula se cierra mediante una hoja de papel de filtro Wholman Nº 50 sostenida por una tela metálica y un tapón inferior con junta para formar un cierre hermético. La filtración se efectúa a una presión total de $7,03 \pm 0,03 \text{ kg/cm}^2$. Para recibir el filtrado se coloca un cilindro graduado. La acumulación del volumen de filtrado durante 30 minutos se registra como la pérdida de filtro o pérdida de líquido y se puede expresar en cc.

406784

- 11 -



DESCRIPCION DE LAS MODALIDADES DE PREFERENCIA

- Según el presente invento, los poliésteres que se pueden utilizar comprenden aquellos que son líquidos en condiciones del ambiente, que pueden formar una emulsión de agua en aceite y que puede experimentar reticulación en presencia de un agente apropiado para formar un producto de poliéster reticulado sólido. Los poliésteres utilizables en general dentro del alcance del presente invento son aquellos que comprenden el producto de reacción de ácidos policarboxílicos y polioles, reaccionados en condiciones normales de esterificación. Un poliéster preferible es aquel que contiene grupos sin saturación etilénica que pueden promover la reticulación con un monómero sin saturación etilénica. Una resina de poliéster no saturada preferible es el producto de reacción de un poliol y un ácido alifático dicarboxílico no saturado y otro ácido carboxílico elegido entre un ácido dicarboxílico aromático saturado, una mezcla de ácidos dicarboxílicos aromáticos saturados con ácidos aromáticos monocarboxílicos saturados, una mezcla de ácidos dicarboxílicos aromáticos saturados con ácidos alifáticos monocarboxílicos saturados y mezclas de los mismos. Los ácidos del presente invento pueden contener hasta 16 átomos de carbono; de preferencia tienen de 2 a 8 átomos de carbono.
- Un reactivo de ácido dicarboxílico aromático dará al producto final sus características más convenientes para los usos descritos en la presente memoria. Un ácido monocarboxílico, preferiblemente aromático, que puede ser ácido benzoico se puede incluir para que actúe como un modificador de cadena. La presencia del ácido monocarboxílico evita que la cadena molecular resultara demasiado larga finalizando la polimerización de la reacción de esterificación. El efecto prác-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



5. tico de la presencia de ácido benzoico u otros ácidos monocarboxílicos es que mantiene la viscosidad del poliéster final suficientemente baja para permitir una mezcla fácil con un agente de reticulación. Lógicamente, como resultado, la viscosidad de la resina de poliéster sin reticular ha de ser convenientemente inferior.

10. Los ácidos dicarboxílicos aromáticos que se pueden utilizar para preparar los poliésteres de este invento son preferiblemente los ácidos ftálicos o sus anhídridos. Se comprenderá que cuando se emplea en la presente memoria el término "ácido", comprende también su anhídrido. El anhídrido ftálico es el ácido dicarboxílico aromático saturado de preferencia. También se pueden emplear ácidos halogenados, por ejemplo ácidos ftálicos fluorados, clorados o bromados y sus derivados.

15. Además de los ácidos dicarboxílicos aromáticos saturados, es preferible emplear un ácido dicarboxílico alifático no saturado junto con los mismos. Los de mayor preferencia son los ácidos dicarboxílicos alifáticos no saturados alfa-beta, tales como anhídrido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico.

20. El ácido dicarboxílico alifático no saturado preferible es el anhídrido maleico. Tanto los ácidos monocarboxílicos aromáticos como los alifáticos se pueden utilizar como terminadores de cadena para mantener la viscosidad de la resina de poliéster a un bajo nivel. Dichos ácidos comprenden

25. los ácidos monocarboxílicos de preferencia, como son el ácido benzoico, o-toluico, m-toluico y p-toluico, y el ácido caproico. Los ácidos alifáticos de este invento, tanto monocarboxílicos como policarboxílicos, pueden comprender estructuras de cadena lineal y cicloalifática. Además de los ácidos dicarboxílicos utilizables con el presente invento, se pueden em-

30.



plear pequeñas cantidades de ácidos tricarboxílicos tales como ácido trimelítico o productos de adición de resina de trementina con anhídrido de ácido maleico, por ejemplo ácido maleopimárico.

5. Los polioles de este invento comprenden polioles cíclicos y acíclicos. Normalmente, los polioles pueden contener de 2 a 16 átomos de carbono; no obstante, es preferible emplear aquellos que contienen de 2 a 8 átomos de carbono. De mayor preferencia son los dioles alifáticos saturados. Estos comprenden, lógicamente los glicoles de alquileo. Como ejemplos de glicoles de alquileo preferibles se citan el etilenglicol y propilenglicol, siendo este último el de mayor preferencia. Los glicoles pueden contener también un grupo ácido adicional como ocurre con el ácido dimetilolpropiónico. Como ejemplos de otros glicoles que se pueden emplear con el presente invento se citan el dietilenglicol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, 2,2,4-trimetil-3-pentanodiol, y difenol-A hidrogenado, así como las mezclas de los mismos. También se pueden emplear con el presente invento otros polioles que comprenden aquellos que contienen 3 ó más grupos hidroxil. Como ejemplos los polioles que contienen más de 2 grupos hidroxil se citan la glicerina pentaeritritol, dipentaeritritol, trimetilolmetano, trimetilolpropano, sorbitol, manitol y mezclas de los mismos. Los trioles de preferencia son el glicerol y el trimetilolpropano.
10. Las mejores resinas se obtienen cuando el poliol se elige entre dioles y mezclas de dioles que contengan hasta 20 moles por ciento de alcoholes elegidos entre trioles y alcoholes de ácidos monocarboxílicos.
15. Es preferible que la relación de equivalencia del total de ácidos, incluyendo los ácidos monocarboxílicos y policarbo-
- 20.
- 25.
- 30.



5. xílico, con respecto al total de polioles varíe entre 2,0:2,0 a 2,6:2,0. La relación de mayor preferencia es de 2,1:2,2. La relación de equivalencia entre ácidos dicarboxílicos aromáticos saturados y ácidos dicarboxílicos alifáticos no saturados varía preferiblemente entre 0,7:1,3 a 1,2:1,8. La relación de mayor preferencia es de 1,0:1,0. La relación de equivalencia preferible entre ácidos dicarboxílicos aromáticos saturados y ácidos monocarboxílicos es de 1,0:0 a 0:0,7.
10. La relación de mayor preferencia entre ácidos dicarboxílicos aromáticos saturados y ácidos aromáticos monocarboxílicos es de 0,95:0,05.

15. Los poliésteres del presente invento se producen en condiciones normales de esterificación conocidas por la tecnología anterior. Para obtener resultados óptimos, el índice de acidez del poliéster deberá estar comprendido dentro del orden de 30 a 60, preferiblemente de 30 a 40. La esterificación de los ácidos policarboxílicos y los polioles se efectúa normalmente por la presencia de un catalizador de esterificación. Son catalizadores apropiados, aunque sin excluir a otros, las sales, óxidos, hidróxidos o jabones de metales y metales alcalinotérreos. Estos catalizadores comprenden jabones de metal alcalino tales como naftenato de litio, hidróxido de sodio, naftenato de calcio, óxido de plomo y acetato de cinc. Este último compuesto puede servir no solamente como catalizador de esterificación, si no que también puede evitar reacciones secundarias indeseables durante el proceso de esterificación. La cantidad normal de catalizador de esterificación presente en la mezcla de reactivo de poliéster está comprendida normalmente entre 0,01 y 0,3 % en peso
20. basado en el total de reactivos.
- 25.
- 30.



- Además, se añaden inhibidores de polimerización al poliéster para evitar la polimerización y reticulación prematuras en la emulsión después que el poliéster se combina con un agente de reticulación. Los inhibidores apropiados son: hidroquinona, hidroquinonas sustituidas tales como monometiléter de hidroquinona, parabenzoquinonas, naftaquinonas, o cresoles tales como cresol de butilo 2,6-diterciario. También se pueden utilizar otros inhibidores tales como sales de cobre, por ejemplo, naftenato de cobre, y compuestos de amonio cuaternario. La cantidad de inhibidor depende del tipo de polimerización y de los catalizadores de reticulación empleados y otros componentes de la emulsión, pero suele estar presente en una cantidad del orden del 0,001 % al 0,2 % (porcentaje en peso) basado en el total de reactivos.
5. Se puede emplear varios agentes de reticulación para solidificar, polimerizar o reticular el poliéster y formar una resina sólida. Los de mayor preferencia son los monómeros sin saturación etilénica o monómeros de vinilo que pueden reaccionar con grupos sin saturación etilénica en el poliéster.
10. Además, estos monómeros sin saturación etilénica pueden polimerizar consigo mismos, contribuyendo de este modo a conseguir un producto final mas conveniente. El agente de reticulación de mayor preferencia es el estireno. Otros agentes que se pueden utilizar dentro del alcance del presente invento, comprenden viniltolueno, metilmetacrilato, otros ésteres de metacrilato, acrilonitrilo, y estirenos halogenados, como son los cloro- y bromoestirenos. Otros monómeros de vinilo comprenden acetato de vinilo, divinilbenceno, ésteres de fumarato, butirato de vinilo, éteres de vinilo, cloruro de vinilo,
15. cloruro de vinilideno, dialilftalato y trialilcianurato. Lógi
- 20.
- 25.
- 30.



camente, se comprenderá que también se pueden emplear mezclas de estos monómeros para conseguir un agente de reticulación eficaz.

- Según se ha mencionado anteriormente, se han añadido
5. inhibidores al poliéster para evitar la reticulación y polimerización prematuras del monómero después de combinarse con el poliéster. Aunque es mejor añadir los inhibidores al poliéster, se pueden añadir al agente de reticulación, o ambos, si así se desea. La cantidad de agente de reticulación que se
10. puede añadir a la resina de poliéster puede variar entre un 30 % y un 70 % (porcentaje en peso) de la mezcla de resina de poliéster-agente de reticulación. El estireno es lógicamente el agente de reticulación sin saturación etilénica de mayor preferencia. La cantidad preferible de estireno para utilizar
15. se en el presente invento es del orden del 50 % al 60 % (porcentaje en peso) basado en la mezcla de poliéster-estireno.
- El poliéster, agente de reticulación y otros aditivos tales como los inhibidores, se pueden combinar simultáneamente con agua o sin agua. Los componentes se suelen depositar
20. en un aparato mezclador que puede ser del tipo de alto o bajo esfuerzo cortante. Una de las ventajas del invento es que se pueden emplear con eficacia los aparatos de bajo esfuerzo cortante. Según el presente invento se utiliza agua preferiblemente en una cantidad del 50 % al 80 % (porcentaje en peso)
25. de la mezcla total de poliéster-monómero-agua, preferiblemente del 55 % al 65 % de la mezcla (porcentaje en peso). A esta mezcla se añade uno de los agentes emulsores que se han descubierto para promover la formación de emulsiones resinosas de poliéster dilatado por agua, de gran contenido de monómero y
30. gran contenido de agua, y para estabilizarlas.



Se cree que estos agentes emulsores estabilizan la emulsión formada al mezclar el poliéster, monómero, agua y agente emulsor, por la formación de jabones de amina con los grupos ácidos de la resina de poliéster no saturada. Estos jabones actúan como coloide protector para la emulsión y, al mismo tiempo, estabilizan el componente monómero. No se puede profetizar teoría alguna respecto a la selectividad de los agentes emulsores. Parece ser que no existe actualmente explicación razonable del por qué algunos compuestos de amina estabilizan la emulsión descrita anteriormente mientras que otros de estructura muy relacionada no estabilizan dicha emulsión del presente invento.

También se pueden incorporar en la emulsión otros aditivos tales como materiales de relleno, detergentes y poliésteres de bajo peso molecular. Se pueden emplear materiales de relleno tales como carbonato cálcico. Otros materiales de relleno comprenden talco y dióxido de titanio. Un ejemplo de éter de polialquileno que se puede utilizar con el presente invento es el Igepal CO 730, que se puede obtener de la General Aniline and Film Corporation domiciliada en 140 West 51st, New York, New York. El Igepal CO-730 es nonilfenoxipoli (etilenoxi) etanol. Dichos agentes tensioactivos, de los cuales son un ejemplo los productos de éter de polialquileno Igepal, no ionizan en agua, por lo que son iniónicos o no electrolíticos. No experimentan hidrólisis por soluciones acuosas de ácido o álcali. Como no pueden formar sales con iones metálicos, son igualmente eficaces en aguas duras y blandas. Su naturaleza iniónica los hace útiles con agentes aniónicos o catiónicos y con coloides de carga positiva y de carga negativa. Dicho agente tensioactivo se utiliza para detergencia y disper-



sancia generales en la emulsión.

5. Una vez que la emulsión que contiene el poliéster, agente de reticulación o monómero, agua y agente emulsor, se mezcla completamente para formar una emulsión de agua en aceite, se puede hacer reaccionar para conseguir el producto deseado en cualquier lugar. Se puede moldear, por ejemplo vertiendo una cantidad de la emulsión en un molde apropiado de la configuración predeterminada, polimerizándose después. Además, las emulsiones del presente invento se pueden almacenar
10. durante largos períodos de tiempo. Las emulsiones del presente invento se pueden mezclar también en el lugar de utilización, por ejemplo, cuando se utiliza como cemento para rellenar perforaciones en entubados de pozos petrolíferos, la emulsión se puede mezclar y estabilizar a pie de obra.
15. La polimerización de la resina de poliéster se lleva a cabo añadiendo iniciadores de polimerización de vinilo y aceleradores. Después de añadir el iniciador y el acelerador, dependiendo de las cantidades añadidas de cada compuesto, el monómero de resina de poliéster comenzará a gelificar y solidificar en un periodo de tiempo pronosticable. Así, la polimerización se puede controlar para que tenga lugar en unos
20. minutos a varias horas después de haberse añadido el iniciador. Como ejemplos de iniciadores que se utilizan comúnmente con resinas de poliéster se citan los hidroperóxidos, diacilperóxidos, cetoperóxidos o perácidos orgánicos. Es importante, cuando se elige un peróxido, bien solo o en combinación
25. con el iniciador y/o acelerador, que su temperatura de descomposición no sea demasiado elevada. De preferencia se elige un peróxido que permita el endurecimiento a la temperatura
30. del ambiente. Los peróxidos pueden ser hidrosolubles o hidro



insolubles, obteniéndose buenos resultados con ámbos tipos. El peróxido de hidrógeno, aún cuando se puede emplear, no es el compuesto preferible puesto que se suele descomponer con demasiada rapidez en un medio ambiente de emulsión. Los diacilperóxidos de preferencia son el peróxido de benzilo y los peróxidos de benzilo halogenados. Los cetoperóxidos que se pueden emplear dentro del alcance de este invento comprenden peróxido de metilcetilcetona o peróxido de ciclohexanona. Además, se pueden emplear hidroperóxidos tales como hidroperóxidos de butilo terciario o hidroperóxido de cumeno. De los iniciadores de polimerización citados los de mayor preferencia son el peróxido de benzilo y el peróxido de metileticetona.

Se pueden emplear aceleradores para acelerar o acortar el tiempo de descomposición de los peróxidos, permitiendo de este modo un tiempo más corto de endurecimiento y/o una temperatura de endurecimiento menor. Normalmente, la temperatura de endurecimiento mínima obtenible para poliésteres no saturados es de aproximadamente 15°C. Los aceleradores que se pueden emplear con el presente invento son sales y jabones de metales que tengan más de una valencia. A este respecto los que se utilizan predominantemente son las sales y jabones de cobalto y vanadio. También se pueden emplear ciertas aminas que actúen por medio de una reacción de reducción-oxidación donde se formen los aminoóxidos. Se comprenderá que cada clase de peróxido necesita su propio sistema acelerador específico. Para los diacilperóxidos (peróxido de benzilo) se puede obtener aceleración utilizando ciertas aminas tales como dimetilnilina y dimetil-p-toluidina. Las sales de cobalto, por ejemplo, no aceleran los diacilperóxidos. Las sales metáli-



- cas, como es el naftenato de cobalto, son aceleradores muy activos para los hidroperóxidos cetoperóxidos y perácidos. Muchos sistemas activados por cobalto se pueden sobreactivar también añadiendo las aminas mencionadas. Por ejemplo, un
5. sistema de sobreactivación comprende peróxido de metiletiletona, naftenato de cobalto y dimetilnilina. También se pueden emplear otros aceleradores tales como ferrocenos mercaptanos, ácidos sulfínicos aromáticos, fosfinas y acetona acética.
10. Lógicamente, la elección del iniciador y el acelerador dependerán en cierto modo del sistema de resina de poliéster y monómero elegido. No obstante, tiene mayor importancia el tiempo de gelificación que depende notablemente de la elección particular del iniciador y el acelerador para la reticulación o reacción de polimerización de la resina.
15. Las gamas de preferencia de iniciadores y aceleradores son como siguen: porcentaje basado en el peso total del poliéster y el monómero en la emulsión: para los peróxidos, 0,5 % a 5,0 %; aceleradores de sales metálicas, 0,001 % a 0,10 %, basado en la
20. cantidad equivalente de metal con relación a la emulsión; para los aceleradores de amina, 0,001 % a 1,0 %.

EJEMPLOS

- Se incluyen en la presente memoria los ejemplos expuestos a continuación para ilustrar el método por el cual se
25. puede preparar la emulsión del presente invento. Los ejemplos comprenden modalidades de preferencia del presente invento así como ejemplos comparativos que ilustran las ventajas del mismo. Estos ejemplos no han de interpretarse como delimitativos del alcance del presente invento; habrán de
30. interpretarse como guía para los expertos en la materia que



deseen reproducir y utilizar la emulsión descrita. Todos los porcentajes indicados son porcentajes en peso a menos que se especificara lo contrario.

EJEMPLO I

5. A una resina de poliéster, que contenía originalmente el producto de reacción en un 40 % de propilenglicol, 36 % de anhídrido ftálico, 24 % de anhídrido maleico, a la que se había añadido un 3 % de ácido benzoico, 0,025 % de óxido de plomo, 0,050 % de acetato de cinc y 0,50 % de hidroquinona, se
10. añadió un 40 % de monómero de estireno con inhibición de polimerización normal. También se añadió a la mezcla de poliéster-monómero: 1,25 % de una solución de naftenato de cobalto que contenía un 6 % de cobalto, 0,5 % de dimetilaminina y 1,7 % de benzildimetilamina (todos ellos basados en el poliéster).
15. Se combinó un 0,5 % de un catalizador peróxido, peróxido de metiletilcetona, con un 60 % de agua (basado en la mezcla de poliéster-monómero o total de resina). El agua y el catalizador incluido en la misma se dispersaron en la resina empleando un aparato mezclador normal de bajo esfuerzo cortante.
20. Unas muestras de la emulsión se vertieron en un molde apropiado. La emulsión de agua en aceite permaneció estable durante la reacción de polimerización de reticulación. La resina de poliéster-monómero gelificó en 25 minutos a 20°C.
25. Después del endurecimiento el producto formado era una resina de poliéster-estireno reticulada sólida que contenía gotitas de agua uniformemente distribuidas por toda la estructura sólida.

EJEMPLO II

30. Se repitió el procedimiento del ejemplo I empleando mezclas normal de alto esfuerzo cortante para dispersar ini-

406784

- 23 -



5. cialmente el agua en la mezcla de poliéster-monomero. El tiempo de gelificación se redujo algo debido a la energía térmica añadida por la conversión de energía mecánica al efectuar la mezcla. La resina reticulada sólida obtenida tenía prácticamente las mismas características que el producto obtenido en el ejemplo I.

EJEMPLO III

10. A una mezcla comercial de poliéster-monomero de estireno, que contenía originalmente un 35 % de estireno (resina Stepan 5928, obtenible de la Stepan Chemical Company, Northfield, Illinois) se añadió agua en la proporción de 40 % de resina por 60 % de agua. Asimismo se añadió un 1,25 % de solución de naftenato de cobalto que contenía un 6 % de cobalto y 0,5 % de dimetilnilina (basado en la resina). Además,
15. se añadió un 2 % de morfolina (basado en la resina) a la resina sin endurecer como agente emulsor. Después, el agua se dispersó en la mezcla de resina y monómero empleando un aparato mezclador normal de bajo esfuerzo cortante. La emulsión permaneció estable e intacta cuando se sometió a una
20. presión de 7,03 kg/cm² en la prueba SPI indicada anteriormente. No se observó pérdida de fluido.

25. Ulteriormente, se dispersó en la emulsión un 0,5 % de un catalizador de peróxido (basado en la resina). La resina dilatada en agua gelificó en 30 minutos a 20°C. Se obtuvo un producto sólido caracterizado por gotitas de agua dispersas a través de la resina.

EJEMPLO IV

30. Se repitió el procedimiento del ejemplo III utilizando un 2 % de isoforenadamina (basado en la resina) para reemplazar la morfolina. El agua se dispersó en la mezcla de



resina-monomero. La solución permanecía estable cuando se sometió a una presión de $7,03 \text{ kg/cm}^2$. Al solidificar, el producto sólido de resina de poliéster-estireno reticulado era casi igual que el obtenido en el ejemplo III.

5.

EJEMPLO V

Se repitió de nuevo el procedimiento del ejemplo III utilizando un 2 % de trimetilhexametildiamina (basado en la resina) para reemplazar a la morfolina. Al dispersarse el agua, la emulsión permanecía estable cuando se sometía a una presión de $7,03 \text{ kg/cm}^2$. Al añadir el iniciador de polimerización, la emulsión gelificó en 25 minutos a 20°C . La resina de poliéster-estireno reticulada obtenida era muy similar a la del ejemplo III.

10.

EJEMPLO VI

Se repitió el procedimiento del ejemplo III añadiendo a la emulsión un 0,5 % (basado en la resina) de material de relleno, carbonato cálcico. La emulsión permanecía sin cambiar y sin pérdida de líquido o separación cuando se la sometió a una presión de $7,03 \text{ kg/cm}^2$. Después de añadir un 0,5 % de un catalizador de peróxido a la emulsión, dicha emulsión gelificó en 60 minutos a una temperatura de 20°C . El producto obtenido era similar al obtenido en el ejemplo III.

15.

20.

EJEMPLO VII

Se repitió el procedimiento del ejemplo III sustituyendo 20 gm de anilina por la morfolina. Cuando se sometió a una presión de $7,03 \text{ kg/cm}^2$, la emulsión demostró una pérdida notable de fluido, por lo que la emulsión no se podía utilizar.

25.

EJEMPLO VIII

Se repitió el procedimiento del ejemplo III, a excep-

30.

406784

- 25 -



ción de que la morfolina se sustituyó por 20 gm de isoforena-monoamina. La emulsión se desintegró durante el procedimiento de mezcla, indicando que no se podía formar nunca una emulsión estable.

5. Otros compuestos que se probaron, pero que no ayudaron a formar una emulsión estable, fueron: trietanolamina, dimetilamina, monoetanolamina, laurildimetilamina y N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroxipropil)etilendiamina. Estas composiciones no son agentes emulsores eficaces.

10. EJEMPLO IX

- A una mezcla de poliéster-monómero de estireno comercial (Stepan 5928), que contenía originalmente un 35 % de estireno, se añadió monómero de estireno adicional suficiente para poner el contenido de estireno aproximadamente en un 52%. Se añadió agua a la mezcla de resina de poliéster-monómero en una proporción de 40 % de resina y el 60 % de agua. A la mezcla de resina-agua se añadió un 2 % de benzildimetilamina, 1,25 % de solución de octoato de cobalto que contenía un 6 % de cobalto, 0,5 % de dimetilnicotina (basado en el peso de la resina). Además se añadió un 0,5 % de un catalizador de peróxido (basado en la resina) a la mezcla de resina-agua. Ulteriormente, la mezcla se emulsionó empleando un aparato mezclador normal de bajo esfuerzo cortante. La emulsión gelificó en 60 minutos a 20°C. La emulsión era estable cuando se sometió a una presión de 7,03 kg/cm². El producto tenía la característica de tener pequeñas gotitas de agua en dispersión por toda la estructura cauchotosa.

25. EJEMPLO X

30. A una resina comercial de poliéster-monómero de estireno (Co-Rezyn 158, obtenible de Comercial Resins, Div., Inter-



5. plastic Corp, St Paul, Minnesota) se añadió un 17 % de estireno adicional. Esta mezcla se combinó entonces con un 50 % de agua, un 3 % de Igepal CO-730, 2 % de isoforonadamina, y 1,25 % de una solución de naftenato de cobalto, que contenía un 6 % de cobalto, 0,5 % de dimetilanilina y 0,5 % de un catalizador de peróxido como una solución al 25 % (todos ellos basados en la resina original). La resina se emulsionó a bajo esfuerzo cortante. La resina dilatada en agua gelificó en 105 minutos a 20°C.

10.

EJEMPLO XI

Se repitió el procedimiento del ejemplo X sustituyendo la isoforonadamina por un 2 % de benzildimetilamina. Se obtuvieron prácticamente los mismos resultados.

EJEMPLO XII

15.

A una resina comercial de poliéster-monomero de estireno (Co-Rezyn 277, obtenible de la Comercial Resins Div., Interplastic Corp, St. Paul, Minnesota) se añadió un 17 % de estireno adicional (basado en la resina original). Esta mezcla se combinó entonces con un 50 % de agua, 3 % de Igepal CP - 730, 2 % de morfolina, 1,25 % de una solución de naftenato de cobalto que contenía un 6 % de cobalto, 0,5 % de dimetilanilina y 0,5 % de un catalizador peróxido (todos ellos basados en la resina original), y se emulsionó a un bajo esfuerzo cortante. La resina dilatada en agua gelificó en 55 minutos a 20°C.

20.

25.

EJEMPLO XIII

Se repitió el procedimiento del ejemplo VII, sustituyendo la morfolina por un 2 % de trimetilhexametildiamina. Prácticamente se obtuvieron los mismos resultados.

30.

Las resinas de poliéster dilatadas en agua, producidas por los procedimientos anteriores, tienen la utilidad indica-

406784

- 27 -



da anteriormente. El presente invento proporciona esta resina con versatilidad y hace que sean atractivas desde un punto de vista económico.

- N O T A -

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA FORMAR UNA EMULSION DE UNA RESINA DE POLIESTER; caracterizándose por lo siguiente:

15. 1º.- Procedimiento para formar una emulsión de una resina de poliéster, agua y un agente de reticulación de monómero de vinilo, caracterizado porque comprende: (a) combinar una resina de poliéster no saturado, que es el producto de reacción entre un ácido policarboxílico y un poliol, agua y un agente de reticulación de monómero de vinilo; (b) mezclar con la misma un agente emulsor elegido entre benzildimetilamina, trimetilhexametildiamina, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano, y morfolina, y (c) formar una emulsión a partir de la mezcla.

25. 2º.- Procedimiento según la reivindicación 1º, caracterizado porque el agente emulsor se mezcla en una cantidad del orden de equivalencias de neutralización de 1,2 a 0,8.

3º.- Procedimiento según la reivindicación 2º, caracterizado porque la resina de poliéster tiene un índice de acidez de 30 a 60.

30. 4º.- Procedimiento según la reivindicación 3º, caracte



rizado porque la resina de poliéster es una resina no saturada y el agente de reticulación es un monómero sin saturación etilénica.

5. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el agua está presente en una cantidad del orden del 50 al 80 % en peso basado en la mezcla de poliéster-monómero-agua.

10. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque el monómero de vinilo es estireno, presente en una cantidad del 30 al 70 % en peso basado en el contenido de la mezcla de poliéster-estireno.

15. 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª, caracterizado porque el poliéster comprende el producto de esterificación de un ácido dicarboxílico aromático saturado, un ácido dicarboxílico alifático no saturado y un poliol.

20. 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado porque el ácido aromático se elige entre ácidos ftálico, isoftálico y tereftálico; el ácido alifático no saturado se elige entre ácidos maleico, fumárico e itacónico; y los polioles se eligen entre etilenglicol y propilenglicol.

25. 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el poliéster comprende adicionalmente un ácido monocarboxílico en una cantidad que alcanza hasta una relación de equivalencias de aproximadamente 1:10 con relación al ácido dicarboxílico presente.

10ª.- Procedimiento según la reivindicación 9ª, caracterizado porque el ácido monocarboxílico se elige entre ácidos benzoico y toluico.

30. 11ª.- Procedimiento según la reivindicación 10ª, caracterizado porque el agua se encuentra presente en una cantidad

406784⁻²⁹ -



del 55 al 65 % del peso de la mezcla de poliéster-monómero-agua.

5. 12^a.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque para elaborar una resina de poliéster dilatada en agua reticulada, (a) se hace reaccionar un ácido policarboxílico con un poliol para formar un poliéster, en el supuesto que por lo menos uno de los dos reactivos de poliéster pueda reticular en presencia de un agente de reticulación de monómero de vinilo; (b) se combina el poliéster con
10. un agente de reticulación de monómero de vinilo y agua para formar una mezcla; (c) se combina la mezcla en presencia de una cantidad de agente emulsor elegido entre: benzildimetilamina, trimetilhexametildiamina, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano y morfolina eficaz para formar una emul-
15. sión de agua en aceite con el agua y la resina de poliéster sin polimerizar; y (d) se polimeriza ulteriormente la resina para formar una resina de poliéster sólida dilatada en agua.

20. 13^a.- Procedimiento según la reivindicación 12^a, caracterizado porque el agente emulsor se encuentra presente en una gama de equivalencias de neutralización del orden de 0,8 a 1,2.

14^a.- Procedimiento según la reivindicación 13^a, caracterizado porque el agua comprende una mayor parte de la emulsión.

25. 15^a.- Procedimiento según la reivindicación 14^a, caracterizado porque el agua se encuentra presente en una cantidad que alcanza hasta el 80 % en peso basado en la resina, agente de reticulación y agua.

30. 16^a.- Procedimiento según la reivindicación 15^a, caracterizado porque el poliéster es un poliéster no saturado.



17^a.- Procedimiento según la reivindicación 16^a, caracterizado porque el monómero es estireno y se encuentra presente en una cantidad del orden del 30 al 70 % en peso basado en el total de resina.

5. 18^a.- Procedimiento según la reivindicación 17^a, caracterizado porque el ácido policarboxílico comprende un ácido dicarboxílico aromático saturado y un ácido dicarboxílico alifático no saturado, comprendiendo el poliol un diol alifático acíclico, siendo la relación de equivalencias entre el ácido dicarboxílico aromático saturado y el ácido dicarboxílico alifático no saturado del orden de 0,7:1,3 a 1,2:1,8, respectivamente.

10. 19^a.- Procedimiento según la reivindicación 18^a, caracterizado porque la relación de equivalencias entre el total de ácido dicarboxílico y el total de diol es del orden de 2,0:2,0 a 2,6:2,0, respectivamente.

15. 20^a.- Procedimiento según la reivindicación 19^a, caracterizado porque el ácido monocarboxílico saturado, presente en una relación de equivalencias con respecto al ácido dicarboxílico saturado que alcanza hasta 1,0:10,0, se hace reaccionar adicionalmente con el diol para formar la resina de poliéster.

20. 21^a.- Procedimiento para formar una emulsión de una resina de poliéster, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

25.

Esta Memoria consta de 30 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 21 OCT. 1972

WOODS RESEARCH AND DEVELOPMENT CORP.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
P. p. Firmados L. Garcia Ferrández