

414737

12 MAY.



414737

Int. Cl.:	B 29 C
-----------	--------

PATENTE DE INVENCION

Que por veinte años se solicita a favor de Dn. Herman Evert Bertelink Scholten, de nacionalidad holandesa, con domicilio en Casa Gure Ametsa, VIDANIA (Guipúzcoa), y que ha de recaer sobre "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CUERPOS DE RESINA DE POLIESTER EN ESTADO SEMIENDURECIDO DURADERO Y PARA SU ULTERIOR ENDURECIMIENTO COMPLETO E IRREVERSIBLE".

5

Memoria Descriptiva

El registro de la Patente de Invención que se solicita tiene por objeto garantizar la explotación exclusiva en todo el territorio nacional y sus posesiones de un procedimiento para la obtención de cuerpos de resina de poliester en estado semiendurecido duradero y para su ulterior endurecimiento completo e irreversible, conforme se describe a continuación.

10



414737<sup>72</sup> MAY.

A.- Sector de la técnica donde repercute la invención

5 Químicamente consideradas, las resinas de poliesteres comerciales no saturados, pertenecen a la clase de poliesteres no saturados, cuyo endurecimiento se verifica generalmente en soluciones de monómero de estireno más o menos viscosas. Los poliesteres no saturados se obtienen por esterificación, en proporción molar, de ácidos dicarboxílicos no saturados, como por ejemplo el ácido maleico o fumárico, con alcoholes divalentes, Por regla general, una parte de aquellos es substituida por ácidos dicarboxílicos saturados, tal como el ácido ftálico y el ácido adípico. Como alcoholes divalentes se emplean, entre otros etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-Butilenglicol, bien aislados o en mezcla. Cuando los poliesteres no saturados, presentándose generalmente en forma de resinas muy viscosas o incluso duras y quebradizas, se disuelven en determinados disolventes no saturados, se consiguen resinas de una viscosidad adecuada para ser moldeadas por colada. El disolvente más ampliamente usado es el monómero de estireno, aunque para ciertas aplicaciones se emplean también otros disolventes activos, como, por ejemplo, el éster metílico del ácido metacrílico (metacrilato de metilo) o el ftalato de dialilo.

15 Durante el proceso de co-polimerización o endurecimiento, los grupos no saturados de los disolventes forman eslabones con los del poliester, de suerte que al progresar la reacción de reticulación, tiene lugar el endurecimiento de la masa de resina de poliester moldeable por colada. El producto final es un material plástico transparente y tri-dimensional, de modo que no funde, ni se disuelve. Durante el endurecimiento, las diferentes moléculas entran en combinación química aproximándose unas a otras, razón por la cual se produce durante la co-polimerización una contracción que oscila entre el 6 y el 8 % (en volumen).

414737 MAY. 1951



5 Para que pueda tener lugar el proceso de endurecimiento de una resina de poliéster no saturado, es necesario agregar a la resina catalizadores de polimerización, generalmente peróxidos orgánicos, como: Peróxido de benzoilo, peróxido de metiletilcetona, hidroperóxido de 1-hidroxi-ciclohexilo, perbenzoato butílico terciario etc. Estos peróxidos generalmente están comercialmente disponibles en una forma flegmatizada, para evitar el peligro de explosiones.

10 Cada uno de los catalizadores o peróxidos orgánicos presenta su temperatura crítica, es decir la temperatura a la cual reacciona e inicia la reticulación antes citada la resina de poliéster no saturado a<sup>la</sup> que se incorpora el catalizador o peróxido orgánico considerado. Estos procedimientos de conseguir la reticulación y la polimerización final solamente a base de peróxidos orgánicos, se llaman generalmente "endurecimientos en caliente".

15 El proceso de "endurecimiento en caliente" generalmente se manifiesta en la siguiente manera:

- 20 a. Al calentarse la resina de poliéster, baja sensiblemente la viscosidad de la misma.
- b. Al alcanzar "la temperatura crítica" del peróxido orgánico usado, pasa la resina rápidamente a un estado gelatinoso, generalmente llamado el "estado de gel".
- 25 c. El "estado de gel" en los procesos de endurecimiento en caliente, generalmente es extremadamente corto y se convierte en un estado quebradizo.
- d. Según temperatura y reactividad de la resina de poliéster no saturado se consigue generalmente un "estado endurecido" dentro de pocos minutos.

30 Esto es debido a que, durante el endurecimiento o la reticulación de la resina de poliéster, causado por la aproxima-

414737

2 MAY. 1970



ción mútua de las diferentes moléculas, se produce una reacción exotérmica que a su vez actúa de promotora de la polimerización o el endurecimiento final. Esta reacción no se puede interrumpir arbitrariamente.

5 El proceso de endurecimiento en frío (temperatura ambiente) se produce cuando las resinas de poliésteres no saturados llevan incorporadas determinados catalizadores y acelerantes o activadores, pudiendose realizar el endurecimiento solamente en el caso de que el catalizador y el activante hayan sido mutuamente  
10 y específicamente adaptados el uno al otro (Formación de un sistema "Redox").

Por ejemplo se pueden mencionar los muy conocidos sistemas formados por peróxidos cetónicos (Peróxido de metiletilcetona o peróxidos de ciclohexanona) y aceleradores o activantes a base de  
15 sales metálicas de ácidos orgánicos, como por ejemplo el naftenato o el octoato de cobalto. En cambio los activadores ultimamente expresados, no pueden combinarse con peróxidos derivados de ácidos orgánicos, como el peróxido de benzoilo o el perbenzoato butílico terciario, los cuales solamente son capaces de formar un sistema  
20 "Redox" en presencia de aminas terciarias aromáticas como el dime-til y el dietilanilina.

Los procesos de "endurecimiento en frío" se caracterizan generalmente por las siguientes etapas:

1. Una resina líquida
- 25 2. Una masa gelatinosa relativamente blanda
3. Una masa blanda pero quebradiza
4. Una masa dura.

En estos procesos, la reticulación se inicia por los agentes de reducción o bien por los activadores, y después de la  
30 iniciación se manifiesta el calor "exotérmico" antes citado, dan

414737



dando lugar a una etapa de "gel" generalmente muy corta y a la conversión en una masa quebradiza y después dura en un tiempo relativamente corto. En general se practican tiempos de gel de 10 a 45 minutos y tiempos de endurecimiento de 1 a 3 horas.

5 La colada según los principios antes citados, mencionando especialmente la colada de barras de varios diametros, se practica en la siguiente manera:

10 En tubos metálicos o de vidrio se vierte una resina de poliester no saturado que lleva incorporada una combinación de peróxidos y/o aceleradores antes citados. Los tubos están tapados de un extremo, para evitar que salga la resina de poliester cuando aún está en estado líquido.

15 La reticulación o el endurecimiento de la resina de poliester no saturado, tiene lugar en los tubos metálicos o de vidrio y aprovechando la contracción voluminar del producto final endurecido, se sacan las barras duras de los tubos.

20 Tales barras, duras e irrevesibles, se transforman en fragmentos o discos, mediante un proceso conocido de serraje, incurriendo durante tal proceso en unas mermas calculables en un pro-medio del 23% y causadas por el espesor de la hoja circular de serraje, que generalmente tiene un espesor comprendido entre 1,3 y 1,6 mm.

25 Como los fragmentos obtenidos por este proceso de serraje son endurecidos e irreversibles, la única manera de cambiar la forma de tales fragmentos es la mecanización, mediante los procesos de desplazamiento de virutas.

B.- Objeto de la invención

30 El objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de cuerpos de resina de poliester en estado semiendurecido duradero y para su ulterior endurecimiento completo e irre-

414737



5 versible y se caracteriza en que a una resina de baja reactividad previamente modificada con la agregación de óxido o hidróxido de magnesio y, eventualmente, de difenil clorido, se le añaden peróxidos de ácidos orgánicos, produciéndose una primera fase de catali-

zación a temperatura ambiente en la que, debido a la presencia del óxido o hidróxido de magnesio se forma una masa semiendurecida en estado de gel susceptible de ser almacenada por tiempo indefinido en tal estado, sin que durante ese tiempo entre en acción el peróxido/ácido orgánico.

10 Según otra característica de la invención un fragmento separado por cualquier medio de la masa de gel es sometida a la temperatura crítica del peróxido de ácido orgánico, que actuando entonces como catalizador, da lugar al endurecimiento completo e irreversible del fragmento. Puede también procederse a imprimir

15 a la masa de gel o a una parte de ella, mediante prensado o moldeo mecánico, una forma física determinada al mismo tiempo que se la somete a dicha temperatura crítica, obteniéndose entonces la pieza totalmente polimerizada y dura en la forma deseada.

Dado el estado de semiendurecimiento en que se almacena

20 la masa, preferentemente en forma de barras, pueden cortarse discos o fragmentos ya sea mediante un simple cuchillo o a mano, sin mermas de ninguna especie.

C.-Resultados que la invención pretende conseguir.

25 La presente invención pretende poder conseguir los siguientes resultados:

- a. Producir por colada cuerpos, objetos y especialmente barras, que se desmoldean de los moldes o tubos en un estado semi-endurecido o semi-polimerizado.
- b. Poder conservar dichos cuerpos en estado semi-endurecido o

30 semi-polimerizado durante un almacenamiento prolongado.

414737<sup>12</sup>



- 5 c. Poder cortar mecánicamente los objetos, cuerpos o barras antes citadas en fragmentos de varias dimensiones, por ejemplo, mediante una guillotina automática, sin incurrir en mermas de materia prima de ninguna clase, aprovechando la circunstancia de encontrarse en estado semi-endurecido.
- 10 d. Poder cortar tales fragmentos, en la forma antes citada, en el momento en que hagan falta fragmentos y/o discos de determinadas medidas.
- e. Poder someter objetos, cuerpos o barras según a), a un proceso técnico de prensaje con aplicación simultánea de calor, a título de ejemplo, para convertir barras cilíndricas en barras duras e irreversibles de secciones cuadradas, triangulares, ovaladas u otras, sin incurrir en mecanizaciones, según los procesos de desplazamiento de virutas actualmente utilizados.
- 15 f. Poder someter fragmentos según c) a un proceso técnico de prensaje o moldeo con aplicación simultánea de calor, con el fin de obtener fragmentos de otra forma, sin incurrir en procesos técnicos de mecanización con desplazamiento de virutas.
- 20 g. Poder someter los fragmentos o discos de dos caras planas, (según c) a un calentamiento para iniciar y realizar el endurecimiento final de los mismos, sin cambiar su forma.

A continuación se enumeran las ventajas que en la práctica se derivan de los resultados precedentemente consignados.

- 25 a-b-c- Ahorro de materia prima hasta un promedio del 23%, comparando el procedimiento según la patente de invención con los procedimientos conocidos y practicados.
- d. Posibilidad de almacenar cantidades reducidas de cuerpos, objetos o barras en estado semi-polimerizado o semi-endurecido para convertirlos en el momento deseado en fragmentos de medidas deseadas, sin incurrir en mermas de materia
- 30



414737

12 MAY

prima. (Reducción de almacenaje).

- 5 e. Posibilidad de conseguir barras cuadradas, triangulares, ovaladas y de otras secciones, sin incurrir en la necesidad de tener moldes de colada para cada forma, o sin incurrir en la mecanización mediante procesos de desplazamiento de virutas de barras cilíndricas para transformarlas en otra forma.
- 10 f. Posibilidad de conseguir fragmentos o discos prensados, por lo menos, de un lado, no excluyendo el moldeo de dos lados, ahorrando así el material perdido en el desplazamiento de virutas necesario en el caso de someter a un proceso de mecanización los fragmentos o discos duros.
- 15 g. Conseguir discos o fragmentos de dos caras planas, duras e irreversibles en el momento de que hagan falta fragmentos o discos de ciertas medidas. Los discos duros serrados de barras duras, muchas veces almacenadas durante un tiempo prolongado, se "vitrifican" debido a la reticulación y el endurecimiento continuo del material almacenado, dando lugar a desperdicios, roturas, reducción de tiempos de mecanización, etc.
- 20

D.-Ejemplo de realización

I.- A título de ejemplo se describe a continuación la preparación o modificación de 100 KG, de materia prima para la colada de productos semi-polimerizados o semi-endurecidos:

25 A un baño María o calderín de reacción, equipado con un mantel de calefacción, las debidas resistencias de calefacción, control termostático y un dispositivo de mezclaje del contenido, se agrega:

A. Una resina de poliéster no saturado de muy  
30 baja reactividad y con las propiedades elásticas

414737



propias del producto endurecido a base de esta resina, preparada en las debidas relaciones cuantitativas de los componentes mencionados sub A) incluyendo disolventes no saturados y activos como el ester metilico del ácido metacrílico o el ftalato de dialilo..... 20 KG

5

B. Cinco KG de difenil clorido, diluido con dos KG de monómero de estireno..... 7 "

C. Ftalato de dioctilo..... 2 "

10 Se calienta el depósito con los productos antes citados hasta una temperatura de 65 grados C., procediéndose a la mezcla de los componentes que forman parte del contenido, al enchufar las resistencias.

Al llegar el contenido del recipiente o calderín antes citado a 65 grados C., se agregan:

15 500 - 1500 gramos de óxido magnésico purísimo y de un tamaño de un máximo de 40 micrones, dispersado en 2 KG de monómero de estireno..... 2,5 "

Se sigue revolviendo el contenido del calderín durante aproximadamente 60 minutos, manteniendo la temperatura entre 65º y 70º Celsius y se agregan de 20 300 a 1200 gramos de aceite de ricino hidrogenado (no excluyéndose la posibilidad de utilizar otros aceites). 1,-- "

Se sigue revolviendo hasta que la mezcla o el contenido sea transparente (aproximadamente 45 minutos) y se agrega el total del baño a 67,500 Kg de una resina de poliester no saturado, comercialmente denominado como de "alta reactividad", conseguida con las debidas reacciones cuantitativas de los componentes mencionados sub A),..... 67,500 "

25

30

Total de resina modificada para tratar 100,-- KG

414737 12



Los 100 KG de resina modificada antes citada, se mezclan durante un periodo de 10 a 15 minutos y a continuación se deja enfriar la resina modificada, hasta que haya alcanzado la debida temperatura ambiente ( 20° - 24° C).

5 Las relaciones cuantitativas de la composición de 100 KG de resina de poliester no saturado modificada se presentan a título de ejemplo, y se incluye expresamente la posibilidad de obtener otras características con otras relaciones cuantitativas distintas a las antes citadas.

10 II.- Ejemplo de catalización de la resina modificada antes citada, para conseguir un endurecimiento en dos etapas, conforme a la invención:

15 A los 100 KG de resina modificada antes citada o bien a una parte de tal cantidad, eventualmente y previamente mezclada con un colorante, se agregan, calculado por 1000 gramos de resina modificada:

- 1) De 5 a 20 centímetros cúbicos de naftenato u octoato de Cobalto, de una solución al 1 % de cobalto metálico, mezclándose homogeneamente el cobalto con la resina;
- 20 2) De 0 a 6 centímetros cúbicos de hidroperóxido al 50 %, eventualmente sustituible por peróxido de metil-etil-cetona o peróxido de ciclohexanona;
- 3) De 5 a 15 centímetros cúbicos de peróxido butílico terciario-2-etil-hexoato, sustituible por peróxidos derivados de ácidos orgánicos en general, con temperaturas críticas distintas, aunque se considera preferible la utilización del peróxido butílico terciario-2-etil-hexoato.
- 25

30 En el sistema antes citado de catalización, las cantidades de hidroperóxidos o peróxidos cetónicos presentes en la formulación, únicamente tienen por objeto conseguir un tiempo de "gelación" (iniciación visible del endurecimiento) más corto que el



tiempo de gelación conseguido sin el uso de tales peróxidos. La "gelación" puede conseguirse por la sola presencia del óxido magnésico presente en la formulación; sin embargo en algunos casos, puede ser práctico emplear peróxidos cetónicos o hidroperóxidos, para conseguir un tiempo de gelación más corto.

Como hemos visto en lo antes citado sub A), los acelerantes a base de cobalto, a temperatura ambiente, no reaccionan con los peróxidos derivados de ácidos orgánicos y aunque estos peróxidos estén presentes en la formulación, permanecen inactivos y latentes, hasta que los cuerpos u objetos semi-endurecidos son sometidos a un calentamiento que alcanza la temperatura crítica de los peróxidos, derivados de ácidos orgánicos, incorporados.

Los cuerpos u objetos semi-endurecidos o elásticos, después de haber alcanzado la temperatura crítica de los peróxidos (latentes a temperatura ambiente) presentes en la formulación, se convierten en productos duros e irreversibles, como segunda etapa de proceso de endurecimiento.

NOTA DE REIVINDICACIONES

Se reivindica como de propia y nueva invención a favor de Dn. Herman Evert Bertelink Scholten, con domicilio en Casa Gure Ametsa, VIDANIA (Guipúzcoa), lo especificado en las siguientes reivindicaciones:

1ª.- Procedimiento para la obtención de cuerpos de resina de poliéster en estado semiendurecido duradero y para su ulterior endurecimiento completo e irreversible, caracterizado en que, a una resina de baja reactividad previamente modificada con la agregación de óxido o hidróxido de magnesio y, eventualmente, de difenil clorido, se le añaden peróxidos de ácidos orgánicos, produciéndose a una primera fase de catalización a temperatura ambiente de 18 a 30° en la que, debido a la acción catalítica del

*mte*

414737



12 MAR

5            óxido o del hidróxido de magnesio se inicia una reticulación que da lugar a una formación semi-endurecida en estado de gel susceptible de mantenerse durante un almacenamiento prolongado, permaneciendo inactivo durante el mismo el peróxido de ácido orgánico, que solo entrará en acción como catalizador cuando sea sometido a su temperatura crítica, en una segunda fase.

10            2ª.- Procedimiento según la reivindicación anterior caracterizado en que para acelerar el proceso de catalización de la primera fase, se agregan por cada cien partes de resina modificada de 0,5 a 4 partes de naftenato u octoato de cobalto, eventualmente sustituible por octoato de magnesio y/o compuestos a base de vanadio y de 0 a 0,6 partes de hidroperóxido al 50%, eventualmente sustituible por peróxidos cetónicos.

15            3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado en que un fragmento separado por cualquier medio de la masa en estado de gel es sometido a la temperatura crítica del peróxido de ácido orgánico que, actuando entonces como catalizador, da lugar al endurecimiento completo e irreversible del fragmento.

20            4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado en que la masa de gel o una parte de ella es dotada mediante cualquier sistema de prensado o moldeo mecánico, de una forma física determinada, siendo simultáneamente sometida a la temperatura crítica del peróxido de ácido orgánico que, actuando entonces como catalizador, da lugar al endurecimiento completo e irreversible de la masa tratada, en la forma física de que ha sido dotada durante la aplicación del calor.

25            5ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CUERPOS DE RESINA DE POLIESTER EN ESTADO SEMIENDURECIDO DURADERO Y PARA SU ULTERIOR ENDURECIMIENTO COMPLETO E IRREVERSIBLE".

30            Tal y como se deja descrito en la memoria precedente,

*m/c*

414737

12 MAY

12 MAY 1973



que consta de trece hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

Madrid, 11 de Mayo de 1.973

P:A. de Dn. Herman Evert Bertelink Scholten

Victor Gil Vega

m/e