

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES

11  
21  
22

NUMERO	473670
FECHA DE PRESENTACION	

A1

FEB. 1979

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
77 29123	28 de Septiembre de 1977	FRANCIA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C02L	

54 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE POLIESTERES INSATURADOS RETICULADOS"

71 SOLICITANTE (S)

D. Pierre MICHEL y Da Martine ANCIAUX (viuda VASTESAEGER)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Villa Celia, 5 allée Saint-Exupéry, 64600 ANGLET (Francia)

73 INVENTOR (ES)

D. Pierre MICHEL

72 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

VICTOR GIL VEGA

## MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de poliésteres insaturados reticulados que permite la obtención de materias celulares cargadas y dotadas de características mecánicas elevadas y de una excelente resistencia al fuego.

Es sabido que es posible producir la reticulación de poliésteres insaturados lineales poniéndolos en contacto con agentes reticulantes, por ejemplo monómeros vinílicos como el estireno, el metalcristato de metilo, el vinil-tolueno, el cianurato de trialilo, el ftalato de dialilo, o diisocianatos (cuando los poliésteres tienen todavía grupos OH libres). Más generalmente, en la práctica, el poliéster lineal se vende bajo la forma de una solución en el agente reticulante, y se añaden iniciadores y aceleradores de polimerización para iniciar y, a continuación, entretener la reticulación que se traduce por una gelificación del medio líquido inicial.

Sin embargo, la reticulación se desarrolla a una velocidad rápida, en un tiempo incluido entre varios segundos y varios minutos, solamente si la reacción se produce a temperatura elevada, lo que presenta numerosos inconvenientes en la práctica industrial.

La invención tiende a permitir una muy fuerte aceleración de la reticulación en condiciones normales de temperatura y de presión.

La invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de poliésteres insaturados reticulados a partir de una solución de un poliéster insaturado li -

neal en un agente reticulante, caracterizado porque se pone en contacto, a la temperatura ambiente, y a la presión atmosférica, un medio de reacción, que incluye dicha solución y que contiene radicales hidroxilo li -  
5 bres, con por lo menos un derivado clorado hidroliza - ble en proporción incluida entre 0,1 y 10% en peso, to mando como base dicha solución.

La hidrolisis del derivado clorado por los radica les OH presentes en el medio es una reacción fuertemen te exotérmica y el calor que se desprende eleva la tem peratura del medio de reacción y provoca así una fuer te aceleración de la reticulación.

Los radicales OH presentes en el medio reaccional pueden tener diferentes orígenes. Pueden proceder del mismo poliéster insaturado, esterificado de manera in completa, del agua presente en forma adsorbida en car gas inertes introducidas en el medio reaccional, o del agua presente bajo forma libre, añadida al medio reac cional.

La aceleración de la gelificación de los polieste res insaturados proporcionada por la invención, amplía considerablemente las posibilidades de utilización de estos poliesteres, ya que permite obtener productos ce lulares a base de estos poliesteres en excelentes con diciones.

En efecto, la expansión es un proceso muy rápido y es preciso realizarlo al mismo tiempo que la reticu lación. En el caso de poliesteres insaturados, la dura ción de la reticulación se oponía hasta ahora a la ob tención de productos celulares. Esta dificultad ha si -

do resuelta gracias a la invención que facilita precisamente una fuerte aceleración de la reticulación.

5 Por consiguiente la invención permite también la fabricación de materiales celulares si el medio de reacción contiene por lo menos un agente de expansión.

10 Este procedimiento es particularmente ventajoso ya que parte de productos de baja viscosidad. Esto permite introducir en el medio reaccional cargas minerales de diferentes tipos en proporción muy elevada. Se obtienen productos celulares cargados, dotados de un verdadero esqueleto mineral, cuya densidad puede alcanzar 500 kg/m<sup>3</sup> y que pueden presentar una excelente resistencia a la compresión que puede llegar hasta 100 kg/cm<sup>2</sup>. Además, los poliésteres insaturados reticulados tienen por sí mismos una buena estabilidad térmica. Los productos 15 celulares obtenidos tendrán por tanto una resistencia al fuego excelente y podrán utilizarse ventajosamente como materiales de construcción. Estas características permiten además realizar paneles aglomerados homogéneos aplicando elementos pre-impregnados de la misma materia 20 de base, es decir un poliéster insaturado, sobre bloques o placas de producto ya expansionado y reticulado o aplicando sobre las paredes de un molde dos hojas de un poliéster insaturado armado no reticulado e introduciendo el líquido que ha de ser expansionado en el interior del molde. 25

30 Una forma de realización particularmente ventajosa consiste en incorporar al medio reaccional un carbonato finamente dividido. La hidrólisis de los derivados clorados da lugar a la formación de ácido clorhídrico que

reacciona sobre el carbonato con formación de gas carbónico. Este gas carbónico constituye el agente de expansión de la mezcla.

5 Por otra parte, los productos de reacción de los cloruros sobre los carbonatos son sustancias inertes que sirven de cargas en el producto celular acabado.

Sustancia inicial -

I.- Mezcla polimerizable:

10 Los poliesteres insaturados lineales iniciales se obtienen mediante esterificación más o menos completa de ácidos, tales como el ácido adípico, maléico, ftálico, por polialcoholes tales como los glicoles o el hexametriol. Se utilizan preferentemente los polimaleatos-ftalatos de etilenglicol, de un índice OH incluido entre 30 y 15 250. Igualmente, pueden utilizarse los mismos poliesteres pero clorados o bromados, lo que mejora la ignifugación.

20 La longitud de cadena de estos poliesteres puede variar. Se elegirán poliesteres de cadena corta si se desea obtener productos finales rígidos, y poliesteres de cadena larga si se desea obtener productos más flexibles.

25 Estos poliesteres reticulan mediante abertura de sus dobles enlaces y formación de enlaces de puenteo bajo la acción de agentes reticulantes tales como los monómeros vinílicos, en particular estireno, viniltolueno, metacrilato de metilo, ftalato de dialilo, cianurato de trialilo, o los diisocianatos, cuando los poliesteres contienen todavía grupos OH.

30 En la práctica, los poliesteres se venden bajo la

forma de solución en el agente reticulante, conteniendo además la mezcla, inhibidores de polimerización tales como derivados quinónicos.

5 La proporción del agente reticulante en estas mezclas es generalmente de 20% a 30% en peso. Tales mezclas se venden en particular bajo la marca SYNOLITE por la Sociedad Synres, Países Bajos, bajo la marca STRATYL por la Sociedad Rhône-Poulenc, Francia, o bajo la marca HETRON por la Sociedad Hooker Chemical Company  
10 Estados Unidos de América.

Para provocar la polimerización, que se traduce por una gelificación de la mezcla inicial líquida, se añaden a ésta unos iniciadores de polimerización, en particular peróxidos orgánicos (peróxido de benzoilo,  
15 de metiletilcetona) y aceleradores, tales como la para toluídina o el octoato de cobalto.

#### II.- Derivados clorados:

Se utiliza de manera adecuado un derivado clorado hidrolizable elegido entre el tricloruro de fósforo  $\text{PCl}_3$ ,  
20 el oxicloriguro de fósforo  $\text{POCl}_3$ , el pentacloriguro de fósforo  $\text{PCL}_5$ , el cloriguro de boro  $\text{BCl}_3$ , el cloriguro de silicio  $\text{SiCo}_4$ , o un cloriguro de óxido, en particular el cloriguro de acetilo o el cloriguro de benzoilo.

25 Todos estos derivados clorados se hidrolizan de manera total con fuerte desprendimiento de calor.

La proporción de estos derivados clorados se sitúa entre 0,1% y 10% con relación al poliéster.

Los derivados clorados minerales son muy reactivos y resulta ventajoso diluirlos en una sustancia químicamente inerte. A este efecto puede utilizarse el  
30

triclorofluorometano que servirá al mismo tiempo de agente de expansión auxiliar. Esta precaución es menos necesaria con los cloruros de ácido.

5 Se observará que la acción de los derivados clorados no se reduce al efecto indirecto de su hidrólisis. En efecto, los derivados clorados aceleran fuertemente la descomposición de los iniciadores de reacción, lo que provoca un rápido incremento de la masa molecular y por tanto de la viscosidad. Además, destruyen directamente los inhibidores de reacción de tipo quinónico.

### 10 III.- Cargas inertes:

Los carbonatos que pueden utilizarse ventajosamente son principalmente los carbonatos de calcio, de magnesio y de amonio.

15 Como cargas portadoras de  $H_2O$  adsorbida, se mencionarán las cenizas voladoras, las cenizas flotantes la bentonita, la diatomita.

20 Como cargas dotadas de efectos ignífugantes, se mencionarán en particular la alúmina hidratada  $Al(OH)_3$  y el trióxido de antimonio  $Sb_2O_3$ .

Finalmente pueden utilizarse cargas de refuerzo formadas de sílice, pequeñas esferas de vidrio huecas o macizas, fibrillas de vidrio.

25 Ya que la mezcla inicial es líquida, las cargas minerales inertes pueden utilizarse en proporciones muy elevadas que pueden llegar hasta un total de 80% en peso del producto final expansionado. La proporción entre cargas minerales y sustancias orgánicas se sitúa sin embargo, preferentemente entre 30/70 y 55/45 si se considera el conjunto de las cargas utilizadas.

30

Acción de los derivados clorados -

Para comprobar la acción de los derivados clorados sobre la velocidad de reticulación de los poliesteres insaturados, se mide el tiempo necesario para la gelificación a 20°C de una mezcla polimerizable conteniendo SYNOLITE FTP 1140 (marca de un producto a base de poli-maleato-ftalato de etilenglicol y de metacrilato de metilo, comercializado por la Sociedad Synres), peróxido de metiletiletetona como iniciador de polimerización y octoato de cobalto al 5%, como acelerador, así como tricloruro de fósforo  $PCl_3$ , y a continuación se mide el tiempo necesario para la gelificación de la misma mezcla sin  $PCl_3$ .

Se realizan dos pruebas, cada vez con proporciones diferentes de iniciador y de acelerador. Los resultados figuran en la tabla que sigue.

Substancias	Partes (en peso)			
	Prueba nº 1 (testigo)	Prueba nº 2 (invención)	Prueba nº 3 (testigo)	Prueba nº 4 (Invenc.)
SYNOLITE FTP 1140	100	100	100	100
Peróxido de metiletiletetona	1	0,6	0,8	0,8
Octoato de cobalto al 5%	0,5	-	0,03	0,03
tricloruro de fósforo	-	0,2	-	0,17
Tiempo para formación del gel	15 mn	4 mn	12 h	20 mn

En la primera serie de pruebas (Nos. 1 y 2), se observa que el tiempo necesario para la formación del gel pasa de 15 min. a 4 min. cuando se añade  $\text{PCl}_3$ , a pesar de que ya no se utiliza acelerador.

5 En la segunda serie (Nos. 3 y 4) se ha reducido la cantidad de acelerador, la cual pasa a ser de 0,03%. La duración de la gelificación, por tanto, pasa a ser de 12 horas en ausencia de  $\text{PCl}_3$ , pero solamente de 20 minutos si se añade  $\text{PCl}_3$ .

10 Producción de poliésteres expansionados, y características.

Para la preparación de productos celulares cargados de poliésteres insaturados, se forma una primera mezcla A que incluye el sistema poliéster + reticulante, los iniciadores y los aceleradores y las cargas. 15 Se forma una segunda mezcla B con el o los derivados clorados en solución en un hidrocarburo halogenado (triclorofluorometano, tricloretileno, tetracloruro de carbono) en un monómero vinílico, tal como el estireno o en un poliéster insaturado lineal de reducido índice de hidróxilo, o en una mezcla de por lo menos 20 dos de estas sustancias.

Se reúnen las dos mezclas con homogeneización íntima obtenida por una rápida agitación utilizando un agitador mecánico. La reacción empieza a  $20^\circ - 25^\circ\text{C}$  y 25 la temperatura llega rápidamente a  $80^\circ - 120^\circ\text{C}$ , a la presión atmosférica.

EJEMPLO 1 -

30 Se utiliza como poliéster insaturado un polimateftalato de etilenglicol con un índice OH de 180,

diluido en 25% de estireno (con relación al poliéster).  
El sistema líquido tiene una viscosidad de 300 cPo.

Mezcla A

	Sistema poliéster/estireno	1.000 g
5	Peróxido de benzoilo	8 g
	Peróxido de metiletilcetona	2 g
	Dimetilparatoluidina	2 g
	Carbonato de magnesio	40 g
	Trióxido de antimonio	500 g
10	Alúmina hidratada	500 g
	Bentonita	250 g

Mezcla B

	Tricloruro de fósforo	10 g
	Triclorofluorometano	50 g

15 La polimerización se efectúa como se indica más arriba. La expansión se termina en pocos minutos. El producto expandido obtenido tiene una densidad de  $300 \text{ kg/m}^3$  (relación cargas minerales/substancias orgánicas en el producto: 50/50 aproximadamente).

20 Su resistencia a la compresión es de  $40 \text{ kg/cm}^2$  y su estabilidad tridimensional en caliente se sitúa entre  $150^\circ$  y  $200^\circ\text{C}$ .

25 La estabilidad tridimensional en caliente puede definirse como siendo la duración de vida en horno. Para medirla, se sitúa una muestra de  $20 \times 20 \times 4 \text{ cm}$ , de canto en una estufa a  $100^\circ\text{C}$ . Se eleva la temperatura en  $10^\circ\text{C}$  todas las horas y se observan las deformaciones eventuales, (contracción, hinchamiento, etc.). Un material estable no presenta ninguna deformación.

30 Además el material presenta las siguientes ca -

racterísticas:

Coefficiente de aislamiento térmico  $\lambda$  : 0,032 kcal/  
m/h/°C (según NF X 10021).

Atenuación acústica media

5	Graves :	30
	Medios :	65
	Agudos :	75

Resistencias a las bacterias:

No hay desarrollo al cabo de 2 meses.

10 Se valora la resistencia al fuego del producto celular obtenido, utilizando dos métodos diferentes.

a) Resistencia al fuego. Se somete una muestra a la acción de una resistencia eléctrica de 500 vatios durante por lo menos 20 min. Las observaciones corresponden a la clase M1 de acuerdo con la norma NFP 92 507. Además no se observa ninguna perforación.

b) Prueba con soplete de propano ("Burning test of mines" americano). Una muestra de una densidad de 300 kg/m<sup>2</sup> sometida a la acción de una llama de soplete de propano no presenta ninguna perforación al cabo de 2 horas de exposición. Al cabo de 1 hora, la temperatura medida en la cara opuesta a la cara sometida a la acción de la llama es solamente de 90°C. Esta cara no presenta ningún ennegrecimiento. Con una muestra de 25 una densidad de 500 kg/m<sup>3</sup>, no se observa ninguna perforación al cabo de 5 horas de exposición a la llama.

#### EJEMPLO 2 -

Se utiliza el mismo sistema poliéster/estireno que en el ejemplo 1.

30 Mezcla A

	Sistema poliester/estireno	1.000 g
	Peróxido de benzoilo	7 g
	Peróxido de metiletacetona	2 g
	Dimetilparatoluidina	5 g
5	Carbonato de calcio	60 g
	Trióxido de antimonio	200 g
	Alúmina hidratada	1.000 g

Mezcla II

	Cloruro de acetilo	30 g
--	--------------------	------

10 La reticulación y la expansión se desarrollan en las mismas condiciones que en el ejemplo 1.

15 El producto celular obtenido tiene una densidad de  $400 \text{ kg/m}^3$  (relación cargas minerales/sustancias orgánicas en el producto: 55/45 aproximadamente) y una resistencia a la compresión de  $90 \text{ kg/cm}^2$ .

Otras características:

Estabilidad en caliente	180°C
Coefficiente de aislamiento térmico $\lambda$ :	0,035 kcal/m/h/°C
Resistencia al fuego	como en el ejemplo 1

20 En los ejemplos 3 a 7 que siguen, solamente se indican las composiciones de las mezclas iniciales A y B. El modo operatorio es el mismo que en los ejemplos 1 y 2.

EJEMPLO 3 -25 Mezcla A

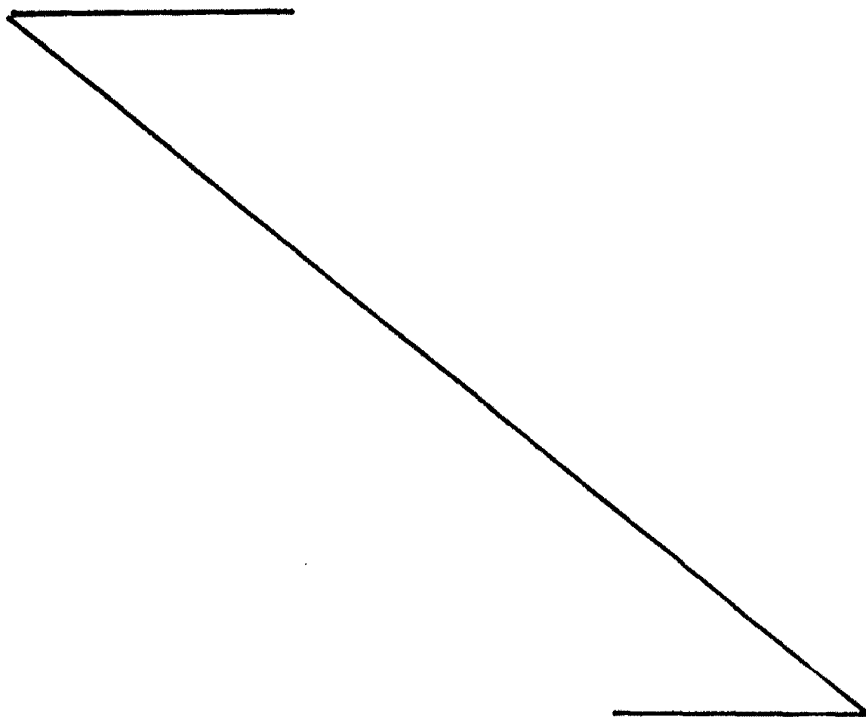
	STRATYL 515 R-P (sistema poliester/estireno comercializado por Rhône-Poulenc)	100 g
	Peróxido de benzoilo	3 g
	Peróxido de metiletacetona	0,4 g
30	Paratoluidina	0,3 g

	Octoato de cobalto al 5%	0,4 g
	Carbonato de magnesio	20 g
	Agua	1 g
	Sílice de diatomeas	50 g
5	<u>Mezcla B</u>	
	Estireno monómero	20 g
	Tricloruro de fósforo	2 g
	<u>EJEMPLO 4</u>	
	<u>Mezcla A</u>	
10	SYNOLITE 1574 VG (marca de un polimaleato comercializado por Synres, Países Bajos, de un índice OH de 237)	100 g
	Diisocianato	10 g
	Peróxido de benzoilo	3 g
15	per-2-etilhexoato de ter-butilo	1,5 g
	Paratoluidina	0,4 g
	Carbonato de magnesio	10 g
	Conizas voladoras	50 g
	Trióxido de antimonio	10 g
20	Alúmina hidratada	100 g
	<u>Mezcla B</u>	
	Poliéster de índice OH inferioraa 30	80 g
	Estireno	20 g
	Tricloruro de fósforo	2 g
25	Tetracloruro de silicio	2 g
	<u>EJEMPLO 5</u>	
	<u>Mezcla A</u>	
	Uociflex 1 32 A (producido por la Unión Chimique Belgo)	100 g
30	Peróxido de benzoilo	3 g

	per-2-hexoato de per-butilo	1,5 g
	Paratoluidina	0,6 g
	Carbonato de calcio	20 g
	Bentonita	100 g
5	Esférulas de vidrio	100 g
	<u>Mezcla B</u>	
	Triclorofluorometano	20 g
	Tricloruro de fósforo	2 g
	Tetracloruro de siliceo	2 g
10	<u>EJEMPLO 6</u>	
	<u>Mezcla A</u>	
15	Hetron (poliester producido por Hooker Chemical Company, formado por ac- ción de un glicol sobre un diácido insaturado clorado que resulta a su vez de la acción del hexa-cloro ciclopentadieno sobre el anhídrido ftálico)	100 g
	Estireno	100 g
20	Peróxido de benzoilo	3 g
	Per-2-hexoato de ter-butilo	3 g
	Dimetilparatoluidina	0,3 g
	Glicol	10 g
	Esférulas de vidrio huecas	20 g
25	<u>Mezcla B</u>	
	Triclorofluorometano	20 g
	Oxicloruro de fósforo	10 g
	<u>EJEMPLO 7</u>	
	<u>Mezcla A</u>	
30	SYNOLITE 892 (comercializado por la Socie-	

	dad Synres, Países Bajos	100 g
	Peróxido de benzoilo	3 g
	Peróxido de metiletiletona	0,3 g
	Paratoluidina	0,3 g
5	Carbonato de calcio	30 g
	Alúmina	120 g
	<u>Mezcla B</u>	
	Estireno	10 g
	Triclorofluorometano	20 g
10	Pentacloruro de fósforo	3 g

La forma en que está redactada esta memoria, debe tomarse en sentido amplio, no limitativo.



REIVINDICACIONES

Se reivindica como de propia y nueva invención, a favor de Don Pierre MICHEL y doña Martine ANCIAUX (viuda VASTESAEGER), de nacionalidad belga y domiciliados en Villa Celia, 5 allée Saint-Exupéry, 64600 ANGLET (Francia), lo especificado en las siguientes reivindicaciones:

10 1ª.- Procedimiento de preparación de poliesteres insaturados reticulados a partir de una solución de un poliester insaturado lineal en un agente reticulante, caracterizado porque se ponen en contacto, a la temperatura ambiente y a la presión atmosférica, un medio de reacción que incluya dicha solución y que contenga radicales hidróxilo libres, con por lo menos un derivado clorado hidrolizable en proporción incluida entre 15 0,1% y 10% en peso, con relación a dicha solución.

20 2ª.- Procedimiento de preparación de poliesteres insaturados reticulados según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el derivado clorado se elige entre el cloruro y el oxiclорuro de fósforo, el cloruro de boro y el cloruro de silicio.

25 3ª.- Procedimiento de preparación de poliesteres insaturados reticulados según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el derivado clorado es un cloruro de ácido elegido entre el cloruro de acetilo y el cloruro de benzoilo.

30 4ª.- Procedimiento de preparación de poliesteres insaturados reticulados según una de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque el poliester insaturado lineal tiene un índice de hidróxilo incluido en-

tre 30 y 250.

5 5ª.- Procedimiento de preparación de poliesteres insaturados reticulados según una de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque el medio de reacción incluye cargas minerales conteniendo agua bajo forma adsorbida.

10 6ª.- Procedimiento de preparación de poliesteres insaturados reticulados según una de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque el medio de reacción contiene agua bajo forma libre.

15 7ª.- Procedimiento de preparación de poliesteres insaturados reticulados según una de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque para la obtención de materias celulares el medio de reacción contiene por lo menos un agente de expansión.

8ª.- Procedimiento de preparación de poliesteres insaturados reticulados según la reivindicación 7ª, caracterizado porque el medio de reacción contiene un carbonato finamente dividido.

20 9ª.-Procedimiento de preparación de poliesteres insaturados reticulados según la reivindicación 8ª, caracterizado porque el carbonato se elige entre los carbonatos de magnesio, de calcio y de amonio.

25 10ª.- Procedimiento de preparación de poliesteres insaturados reticulados según una de las reivindicaciones 7ª a 9ª, caracterizado porque el derivado clorado se introduce en el medio de reacción bajo la forma de una mezcla con un agente de expansión líquido.

30 11ª.- Procedimiento de preparación de poliesteres insaturados reticulados según una de las reivindicaciones

ciones 1ª a 10ª, caracterizado porque el poliéster insaturado lineal es un polimaleato-ftalato de etilenglicol.

5 12ª.- Procedimiento de preparación de poliésteres insaturados reticulados según una de las reivindicaciones 1ª a 10ª, caracterizado porque el poliéster insaturado se forma mediante acción de un glicol sobre un diácido insaturado clorado.

10 13ª.- Estructura compuesta formada por dos capas de poliéster insaturado reticulado armado que están aplicadas sobre las paredes opuestas de una placa de material celular según la reivindicación 13ª.

14ª.- "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE POLIESTERES INSATURADOS RETICULADOS".

15 Tal y como se deja descrito en la memoria precedente, que consta de diecisiete hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

Madrid, 26 de Septiembre de 1978

P.A. de Don Pierre MICHEL y Dña. Martine ANCIAUX  
Victor Gil Vega:

20

