



ESPAÑA

18 ES	11 21	NUMERO 482.796	19 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION 24 Julio 1979	

PATENTE DE INVENCION

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

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
26109 A/78	26 Julio 1978	Italia
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G63/52	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
54 TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE RESINAS DE POLIESTER INSATURADAS"		
71 SOLICITANTE (S) SNIA VISCOSA SOCIETA NAZIONALE INDUSTRIE APPLICAZIONI VISCOSA S.P.A. (CASE 156)		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 18, Via Montebello, Milán, Italia		
72 INVENTOR (ES) Giovanni CORRADO, Bruno SOPINO		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-72.466)		

jga

1 La presente invención se refiere a un pro-
cedimiento de preparación de resinas de poliéster insatu-
radas que no son inhibidas por el oxígeno del aire, y que
5) que contienen un tipo particular de aditivo que se espe-
cificará más adelante en esta Memoria. Otros objetos se-
rán especificados más adelante.

10 Es sabido que en el endurecimiento de re-
sinas poliéster insaturadas, el oxígeno atmosférico tiene
un efecto de inhibición sobre la reticulación que tiene
lugar mediante un mecanismo de radicales. Dicho fenómeno
es más o menos marcado dependiendo del tipo de resina. Pa-
ra muchas resinas poliéster insaturadas, ocasiona una pe-
gajosidad residual que queda en la superficie expuesta
15 al aire, cuya pegajosidad persiste incluso después de mu-
chos meses. La pegajosidad es tanto más acentuada cuanto
más pequeño es el espesor del cuerpo de resina. Esto es
especialmente perjudicial al usar las resinas poliéster
insaturadas (poliésteres reforzados con fibra de vidrio),
20 ya que la pegajosidad de los productos manufacturados oca-
siona la dificultad de apilar dichos productos manufactu-
rados, la adherencia de polvo sobre la superficie, y otros
inconvenientes.

25 Con objeto de evitar dichos inconvenientes
se conoce el empleo de parafinas sólidas a temperatura am-
biente como aditivos para poliésteres insaturados. Las
parafinas, sin embargo, hacen disminuir la adherencia en-
tre las capas de resina en un grado tal que pueden sepa-
30 rarse, en particular bajo esfuerzos de fatiga.

El Solicitante ha encontrado ahora sorprendentemente que la adición de un tipo particular de compuestos a resinas poliéster insaturadas evita la inhibición por el oxígeno atmosférico, con lo que las resinas no exhiben pegajosidad superficial después de endurecer y no tienen los inconvenientes citados.

Un objeto de la presente invención, por consiguiente, está constituido por resinas poliéster insaturadas que no son inhibidas por el oxígeno atmosférico y que no exhiben pegajosidad superficial residual persistente, caracterizado porque ellas contienen por lo menos un compuesto que tiene la fórmula (1)



en donde R representa un radical alifático o cicloalifático, saturado o insaturado, que contiene de 11 a 46 átomos de carbono, substituido facultativamente, y X representa un resto $\begin{matrix} O \\ | \\ -C- \end{matrix}$ ó $-CHR'-$, en donde R' es hidrógeno, un radical alifático o cicloalifático, teniendo dicho compuesto un punto de fusión superior a 30°C y comprendido preferiblemente entre 40 y 140°C.

El compuesto que tiene la fórmula (1) posee una naturaleza hidrófila (debida al grupo XOH) y una naturaleza lipofila (debido a la larga cadena hidrocarbonada alifática).

Las resinas poliéster que contienen el compuesto antes citado no poseen el inconveniente de una adherencia inadecuada entre las capas, en productos reforzados con fibra de vidrio fabricados con ellas.

Preferiblemente, los compuestos que tienen la fórmula (1) se encuentran presentes en las resinas poliéster insaturadas en cantidades comprendidas entre 0,01 y 10% en peso, preferiblemente entre 0,1 y 8% en peso, y más preferiblemente entre 0,2 y 5% en peso, con respecto a la resina.

Como compuestos que tienen la fórmula (1) pueden emplearse, a título de ejemplo pero no exclusivamente;

- si X es $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$, los ácidos esteárico, palmítico, láurico, mirístico, araquídico, behénico, lignocérico, etc;
- si X es $-\text{CHR}'-$, los alcoholes cetílico, estearílico, y pentadecílico, el dicaprilcarbinol, el diundecilcarbinol, etc.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento de preparación de resinas poliéster insaturadas que no son inhibidas por el oxígeno atmosférico y no exhiben pegajosidad superficial residual permanente después de endurecimiento en presencia de iniciadores del tipo de radicales, caracterizado porque se añade por lo menos un compuesto que tiene la fórmula (1), a una temperatura comprendida entre 100 y 180°C, a la resina alquídica antes de la adición del monómero insaturado.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de resinas poliéster insaturadas que no son inhibidas por el oxígeno atmosférico y que no muestran pegajosidad superficial residual persistente, caracterizado porque se añade por lo menos un compuesto de fórmula (1), a una temperatura compren-

dida entre 0° y 180°C, directamente a la composición de resina que incluye el monómero insaturado.

5 Al llevar a cabo cualquiera de los dos procedimientos según la invención, la cantidad del compuesto que tiene la fórmula (1) es preferible, como aquí se ha indicado anteriormente, de 0,1 a 8%, más preferiblemente de 0,2 a 5% con respecto a la resina poliéster insaturada.

10 Ejemplos de resinas poliéster insaturadas que pueden ser empleadas según la invención, son las obtenidas mediante reacción de los ácidos o anhídridos bicarboxílicos habituales, con los glicoles habituales, y la adición subsiguiente de los monómeros insaturados comúnmente usados para este fin.

15 Como Ejemplos del componente ácido, pueden citarse el ácido fumárico, ácido isoftálico, ácido adípico, ácido azeláico, anhídrido ftálico, anhídrido maléico, anhídrido tetrahydroftálico; como Ejemplos del componente de glicol, puede citarse el etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, polioxietilenglicoles, 20 polioxipropilenglicoles, butanodiol, pentanodiol, y hexanodiol.

25 Como monómero insaturado, pueden emplearse los monómeros vinílicos o alílicos habituales, tales como, por ejemplo, estireno, viniltolueno, alfa-metilestireno, divinilbenceno, ftalato de dialilo, etc.

Las condiciones de reacción así como también las proporciones de los diversos componentes de reacción, son las empleadas habitualmente.

30 Los inhibidores de polimerización también

son aquellos comunmente empleados, a saber, hidroquinona, benzoquinona, metilhidroquinona, y terc-butilhidroquinona.

Otro objeto de la presente invención es el uso de las resinas poliéster insaturadas que contienen por lo menos un compuesto de fórmula (1) según la invención, en las resinas reforzadas, en particular en la técnica de las resinas poliéster reforzadas con fibra de vidrio así como también en la técnica de las resinas sin reforzar, en particular en la fabricación de botones.

Los Ejemplos siguientes son ilustrativos y no limitativos, las artes y tantos por ciento, a menos que se indique de otro modo, son en peso.

EJEMPLO 1

Se prepara una resina poliéster insaturada constituida por

1170 partes de anhídrido maléico,

450 partes de anhídrido ftálico,

450 partes de propilenglicol

y

1200 partes de dipropilenglicol

con agitación, la reacción se lleva a cabo en una atmósfera de un gas inerte a 200°C.

La reacción se detiene enfriando la mezcla cuando se alcanza un índice de acidez de 45 mg KOH/g de resina. Se añaden 0,64 partes de hidroquinona a 160°C, siempre bajo agitación. Después de esto se añaden 43 partes de ácido palmítico a 120°C, y, finalmente, se añaden 1285 partes de estireno a 110°C. De este modo se obtiene una resina que tiene una viscosidad de 500 cps a 25°C, que cuando se endurece por medio de un peróxido según métodos

conocidos, está libre de pegajosidad superficial.

EJEMPLO 2

Se emplea una parte de resina poliéster insaturada preparada según se ha descrito en el Ejemplo 1, obtenida de

5

88 partes de anhídrido maléico,

15 partes de anhídrido maléico

y

106 partes de dietilenglicol

10

y que contiene

82 partes de estireno

y

0,03 partes de hidroquinona.

15

Se añaden con agitación 5 partes de ácido esteárico y 5 partes de alcohol cetílico, a la resina todavía no endurecida y mantenida a 25°C, y la mezcla se calienta, siempre con agitación, a 70°C hasta que tiene lugar la disolución.

20

De este modo se obtiene una resina que posee una viscosidad de 500 cps a 25°C que, cuando endurece por medio de un iniciador del tipo de radicales, según métodos conocidos, no tiene pegajosidad superficial.

EJEMPLO 3

25

Se usan 2000 partes de resina poliéster insaturada, preparada bajo las condiciones indicadas en el Ejemplo 1, a partir de

1170 partes de anhídrido maléico,

450 partes de anhídrido ftálico, y

2010 partes de dipropilenglicol

30

y que contiene

0,97 partes de hidroquinina y

1450 partes de estireno.

Se añaden a la resina, con agitación 40 partes de alcohol cetílico, y la mezcla se calienta a 60° hasta que tiene lugar la disolución.

Se obtiene de este modo una resina que posee una viscosidad de 500 cps a 25°C, que, cuando endurece según métodos conocidos, está libre de pegajosidad superficial.

EJEMPLO 4

Se prepara del modo habitual un estratificado constituido por

70 partes de malla de fibra 450, cortada, (4 capas), y

160 partes de resina poliéster, preparada como en el Ejemplo 3, y catalizada con

0,95 partes en volumen de octoato de cobalto al 6%, y 1,6 partes en volumen de peróxido de metiletilcetona al 50%.

Después de 1,5 horas la pegajosidad superficial del producto desaparece.

EJEMPLO 5

Se prepara del modo habitual un estratificado constituido por 70 partes de malla de fibra 450, cortada (4 capas) y 160 partes de resina poliéster preparada como en el Ejemplo 3, pero libre de alcohol cetílico, y catalizada con 0,95 partes en volumen de octoato de cobalto al 6%, y 1,6 partes en volumen de peróxido de metil etilcetona al 50%.

La superficie todavía era pegajosa después

de 10 días.

EJEMPLO 6

5 Se preparan del modo habitual cuatro estratificados de 20 cm x 20 cm x 0,3 cm, constituidos por 30% de malla de fibra 450, cortada, (4 capas) y 70% de resina poliéster obtenida como se ha descrito en el Ejemplo 3, catalizada con 0,6% de octoato de cobalto al 6% y 0,5% de peróxido de metiletilcetona al 50%.

10 Los dos primeros estratificados se preparan a partir de la resina obtenida en el Ejemplo 3, pero sin añadir a la resina alcohol cetílico, y los otros dos a partir de la resina que contiene alcohol cetílico, descrita en el Ejemplo 3.

15 Las dos primeras piezas de ensayo que contienen alcohol cetílico se dejan superpuestas una a otra de tal modo que la superficie de contacto es de 50 cm² (2,5 cm x 20 cm) y se pegan con una resina obtenida según el Ejemplo 3 pero sin alcohol cetílico, catalizada con 0,6% de octoato de cobalto de 6% y 0,5% de peróxido de metiletilcetona al 50%.

20 Las dos placas encoladas se someten a una carga uniforme de 20 kg hasta endurecimiento.

25 Lo mismo se hace con las placas preparadas a partir de la resina que contiene alcohol cetílico. El encolado en tal caso se efectúa con la resina preparada en el Ejemplo 3, que contiene el alcohol cetílico.

30 Partiendo de los dos productos así obtenidos se preparan piezas de ensayo de 20 cm x 2,5 cm, con el lado largo perpendicular a la dimensión principal de la superficie encolada.

Las piezas así obtenidas se cargan a tracción con un dinamómetro "INSTRON 1195". De este modo se obtiene una carga media de rotura de 72 kg/cm^2 . Se encuentra que tanto las piezas de ensayo que contienen alcohol cetílico como las piezas de ensayo que no contienen alcohol cetílico, tienen una carga media de rotura de 72 kg/cm^2 .

5

1

REIVINDICACIONES

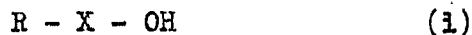
5

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes :

10

1ª.-Un procedimiento de preparación de resinas de poliéster insaturadas que no son inhibidas por el oxígeno atmosférico y no muestran pegajosidad superficial residual persistente, caracterizado porque se hace reaccionar por lo menos un compuesto que tiene la fórmula (1)

15



20

en donde R representa un radical alifático o cicloalifático, saturado o insaturado, que contiene de 11 a 46 átomos de carbono, substituido facultativamente, y X representa un resto de $-C(=O)-$ ó $-CHR'-$, en donde R' es hidrógeno, un radical alifático o cicloalifático, teniendo dicho compuesto un punto de fusión superior a 30°C, con la resina alquídica antes de añadir el monómero insaturado, efectuándose la reacción a una temperatura comprendida entre 0 y 180°C.

25

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto que tiene la fórmula (1) se hace reaccionar directamente con la composición de resina que incluye el monómero insaturado.

30

3ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque el com-

1 puesto que tiene la fórmula (1) posee un punto de fusión
comprendido entre 40 y 140°C.

5 4ª.- Un procedimiento según cualquiera
de las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque la
cantidad global de compuestos que tienen la fórmula (1)
se elige entre 0,01 y 10% en peso con respecto a la resi-
na.

10 5ª.- Un procedimiento según la reivindi-
cación 4ª, caracterizado porque la cantidad global de com-
puestos que tienen la fórmula (1) se elige entre 0,2 y
5% en peso con respecto a la resina.

15 6ª.- Un procedimiento según cualquiera
de las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque se
emplea ácido palmítico o ácido esteárico como compuesto
que tiene la fórmula (1).

20 7ª.- Un procedimiento según cualquiera
de las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque se
emplea alcohol cetílico como compuesto que tiene la fór-
mula (1).

25 8ª.- Un procedimiento según cualquiera
de las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque la
resina se deriva de anhídrido maléico, anhídrido ftálico,
propilenglicol, dipropilenglicol y estireno, y porque se
utiliza ácido palmítico como compuesto que tiene la fór-
mula (1).

30 9ª.- Un procedimiento según cualquiera
de las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque la
resina se deriva de anhídrido maléico, anhídrido ftálico,
dietilenglicol y estireno y porque se utiliza una mezcla
de ácido esteárico y alcohol cetílico como compuesto que

1 tiene la fórmula (1).

5 10ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque la resina se deriva de anhídrido maléico, anhídrido ftálico, dipropilenglicol y estireno, y porque se utiliza alcohol cetílico como compuesto que tiene la fórmula (1).

11ª.- UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE RESINAS DE POLIESTER INSATURADAS.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

15 Madrid, 02. MAY 1980

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Foda



20

25

30

CG/02040