

Tesis de Posgrado

Resinas sintéticas para laminación a baja presión

Werner, Federico

1961

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Werner, Federico. (1961). Resinas sintéticas para laminación a baja presión. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1077_Werner.pdf

Cita tipo Chicago:

Werner, Federico. "Resinas sintéticas para laminación a baja presión". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1961.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1077_Werner.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

---- OO ----

RESINAS SINTETICAS PARA
LAMINACION A BAJA PRESION

Tesis para optar al título de Dr. en Química
Padrino de Tesis: Dr. Horacio J. Margheritis
- Cátedra de Química Industrial -

TESIS: 1017

FEDERICO WERNER, L.,C.,Q.

1961.

RESUMEN

Se han definido los conceptos de polvo de moldeo y laminado como un caso especial del anterior: Composición moldeable caracterizada por contener una resina mas un soporte de fibras largas además de los componentes normales del primero.

Consideraciones sobre la importancia de la presión de moldeo hace deseable la obtención de resinas o composiciones moldeables o de laminación a baja presión.- El motivo más importante reside en la imposibilidad de llegar a fabricar con otros tipos de plásticos piezas cuya superficie exceda a los varios metros cuadrados, y que tenga resistencia a la compresión, flexión y tracción comparable o en mayoría de los casos dos veces superior a la del mejor acero referidos en igualdad de peso. Otro motivo es el bajo costo del capital móvil que necesita una planta de moldeo para la utilización de estas resinas.

Se ha revisado los tipos más importantes de resinas comerciales moldeables a baja presión. Se encontró que la gran mayoría de ellos resultaba ser un poliéster no saturado copolomerizado en parte o mezclado simplemente con uno o varios monómeros vinílicos, en la mayoría de los casos con estireno.

Las composiciones de tipo fenol-formaldehído o de urea en suspensión o solución que también eran de baja presión han perdido su importancia industrial comparados con las composiciones formadas por poliésteres no saturados.

Los fundamentos químicos de los poliésteres no saturados se han revisado a través de las publicaciones presentadas desde el año 1847 hasta el año 1959.

Las resinas poliésteres no saturados se clasifican en resinas con ácido no saturado, de ácido saturado y alcohol no saturado, de ácido y alcohol no saturados y por último monómeros de diverso orden de carácter Estér que presenten en su molécula no saturación etilénica. Todas estas resinas poliésteres no saturados tienen la propiedad de formar polímeros por adición o copolímeros con otros compuestos vinílicos por adición, a la acción de catalizadores.

Entre las poliésteres de ácidos no saturados son los derivados del ácido maleico que mayor importancia adquieren en combinación de glicoles u otros alcoholes superiores.

La formación de las resinas está condicionada por los postulados de Kienle que dice: Que solo componentes polireactivos producen productos de alto peso molecular, que la unión de los componentes procede de acuerdo a la posibilidad de cualquier par de puntos pueda reaccionar.

Por último dice que el tamaño relativo, la forma como la posición de los puntos reactivos en las moléculas de los reactivos son las que determinan las propiedades físicas y químicas de un polímero.

Los procesos de polimerización que intervienen en las resinas fundamentales de una composición moldeable o laminable a baja presión es la policondensación. Por medio de ella se obtiene un polímero lineal no saturado que dará un copolímero por un proceso posterior de polimerización de adición.

Se han revisado las publicaciones que describen la preparación de derivados del ácido maleico con polialcoholes. Los productos obtenidos son todos ellos copolimerizables con derivados vinílicos.- En las preparaciones los autores refieren generalmente temperaturas más bajas que en las resinas alquídicas. Se utilizan atmósfera inerte y se trata de llegar a números de ácidos bajos.

Las resinas poliésteres derivados de otros ácidos no saturados dan propiedades diferentes a los anteriores.

Los derivados de ácidos dibásicos saturados también intervienen en forma de modificantes de los anteriores aunque en esta forma se alargan los tiempos necesarios para la polimerización final de la resina.

Las resinas poliésteres de alcoholes no saturados y ácidos saturados generalmente consisten de un número muy pequeño de unidades y a veces entran a formar parte en la composición del plástico laminable o moldeable en forma de monómeros.

Los catalizadores más importantes para efectuar la polimerización por adición son los peróxidos de ácidos, aldehídos y cetonas.

Los inhibidores usuales para evitar el endurecimiento prematura de una composición moldeable son: Las quinonas, derivados de aminas en especial alquil-aril-aminas, y derivados de catecoles.

El peróxido de benzoilo es el más importante de los catalizadores y se describen sus propiedades y varios métodos para su obtención. Se describen además otros peróxido de ácidos y peróxidos catalizadores comerciales de diversas marcas y composiciones.

Los procesos de polimerización están condicionados por: La cantidad de catalizador y promotor, la velocidad deseada, y las dimensiones y propiedades del producto que se desea obtener.

La evolución moderna de las resinas no saturados se dirige hacia dos direcciones, uno: A formar composiciones rígidas en combinación con fibras de vidrio y dos: De obtener productos polímeros lineales cuya aplicación se encuentra en filamentos sintéticos.- Por otra parte se ha intentado la obtención de interpolímeros denominando así una molécula compleja formada por monómeros diferentes que puede polimerizar.

merizarse en un proceso ulterior. Generalmente se refiere a derivados alílicos que por su largo período de curación no ha podido obtener importancia comercial en gran escala en el campo del moldeo a baja presión.

Experimentos realizados tendientes a la obtención de derivados de alcohol octílico y oleico del ácido maleico no dieron productos polimerizables por acción de peróxidos.

Se describe brevemente las fórmulas y relaciones matemáticas de que se hace uso en las preparaciones efectuadas.

Se preparó ácido paratoluene sulfónico que se utilizó posteriormente como catalizador de esterificación.

La preparación de alcohol alílico por los métodos de laboratorios recomendados por la bibliografía dió rendimientos muy bajos puesto que más que alcohol se obtuvo ácido fórmico y acroleína.

Se preparó peróxido de benzoilo y catalizador en solución de fosfato de tricresilo.

Por el método de esterificación de Stark se prepararon las siguientes resinas:

Ftalato de Dialilo N° 161258
Maleato de Dibutilo N° 271258
Maleato de Glicerilo N° 8159
Maleato de amilglicerilo N° 14259
Maleato de amilglicerilo N° 14259/2
Ftalato de Dialilo N° 161258
Maleato de Dialilo N° 12159
Maleato de Glicerilo y butilo N° 23159

Se preparó estírol monomero por la despolimerización de poliestireno. Obteniendo dos clases de productos puro y sin rectificar.

La polimerización de estírol N° 2259/2 dió un peso molecular cercano a 45.000.

Las polimerizaciones de las resinas N° 2259 se efectuó utilizando el catalizador peróxido de preparación arriba mencionada. Dando como resultado la polimerización rápida de maleato de Dialilo y de maleato de butil-glicerilo.

En la preparación del maleato de metil-glicerilo N° 6259 no dá resultado por el método mencionado.

Maleato de butil-glicerilo N° 6259 de fórmula menos ácida que la anterior polimeriza parcialmente en el proceso de esterificación.

Resina Mixta N° 18259 es una a base de ácido cítrico, maleico, butanol y glicerol que también se polimeriza fácilmente en el

Proceso de la esterificación.

Maleato de etilen-glicol N° 19259 es una resina ensayada con mayor cantidad de catalizador que en la resina N° 22259 y se comprueba que la esterificación se completa mejor en este caso.

Los ensayos de polimerización N°19259 fueron efectuados utilizando cada una de las resinas preparados conjuntamente con estireno en relación de un mol a 1 mol y utilizando 5% de catalizador.

Maleato de amil-glicerilo N° 25259, es una resina que contiene pequeña cantidad de alcohol butílico.

En la serie de polimerizaciones 4359 se ha estudiado la acción del promotor: Naftenato de cobalto sobre las composiciones resina-estireno. Se vió que entre ciertos límites y para ciertas resinas definidas el aumento de la concentración del mismo, se traduce en polimerizaciones más rápidas.

Se estudió el intervalo de polimerización en series de experiencias N°s 27259 y 5359. Y en otra serie se determinó la temperatura óptima de polimerización N° 6359.

Se preparó la resina N° 17359 en mayor escala estudiando los métodos de neutralización posterior a la esterificación.

En ensayos de polimerización N° 1459 se ha visto que la resina neutralizada por una sustancia que no contenga agua se polimeriza mejor con estírol.

La preparación de una composición de poliéster para laminación N° 6459 se ensayó en escala industrial utilizando una prensa hidráulica.

Se preparó la resina N° 26359 similar al 17359 pero de formulación más ácida a fin de estudiar su estabilidad durante el proceso de esterificación.

En la preparación de la resina N° 8459 y N° 9459/1 y 9459/2 se ensayó el método para preparar una resina mixta.

En la serie de ensayos de polimerización N° 17459 y posteriormente en las polimerizaciones N° 23459 se estudia la capacidad de polimerizarse de las resinas antes mencionadas.

La preparación de la resina N° 18459 y la resina N° 19459 se refieren a composiciones a base de glicoles.

Las resinas mencionadas fueron polimerizadas con estireno etc. en la serie de ensayos N° 5559.

La polimerización de resinas N° 18559 y las polimerizaciones N° 20559 estudian las características de las resinas maleicas y derivadas del alcohol alílico, también el efecto de la hidroquinona sobre las polimerizaciones.

Polimerizaciones N° 3759: Se hace comparación entre el efecto de catalizadores y aceleradores propios y comerciales.

Las polimerizaciones N° 7759 amplían los estudios anteriores.

En la resina N° 14759 se ensaya la preparación de una resina maleica con cuatro alcoholes diferentes.

Los ensayos de polimerización N° 5859 estudian las resinas derivadas de la experiencia anterior.

Ensayo de polimerización N° 13859 y N° 2959 y N° 10959 estudian la polimerizabilidad de resinas comerciales.

Como control de esterificación se procedió a determinar el número de ácido de una serie de 13 resinas preparadas.

Se hicieron dos esterificaciones por fusión N°s. 14160:
Ftalato-maleato-etilen-glicol

19160: Ftalato-maleato-etilen-glicol, con catalizador determinando periódicamente el número de ácido por titulaciones.

Las polimerizaciones N° 26160 son los ensayos de control del experimento anterior.

En la preparación N° 5260 se ensayó la esterificación por fusión del anhídrido maleico con glicerol y butanol dando resultado negativo.

Preparación del ácido toluene sulfónico N° 5360

Y la preparación del ácido toluene sulfónico N° 14360 a base de clorosulfónico dió lugar a la formación de los derivados orto y para que se utilizaron posteriormente en

la preparación de las resinas N° 17360 y

la preparación de la resina N° 1460 que son resinas maleico ftálicas de glicóles, estudiando el efecto catalítico que tiene cada derivado sobre el proceso de la esterificación.

Se hicieron los ensayos de polimerización N° 28360, se refieren a las resinas arriba mencionadas.

En la preparación de resina N° 6460 se utiliza una mezcla reactiva similar con el pasaje de anhídrido carbónico utilizándolo como atmósfera inerte. Se hicieron ensayos de la acción de hidroquinona alcalina para eliminar los vestigios de oxígeno contenido en ella.

La polimerización N° 18460

La polimerización N° 21460

La polimerización N° 30460

Son los ensayos efectuados con las resinas N° 6460 en adelante.

CONCLUSIONES: GENERALES SOBRE LA FORMACION DE RESINAS Y SU APLICACION
en composiciones moldeables a baja presión.

Reflexiones sobre la unión resina poliéster-fibra de vidrio y la utilización de aprestos.

- 6 -

CONCLUSIONES SOBRE LA FORMACION DE RESINAS Y LA ELABORACION DE
COMPOSICIONES MOLDEABLES O DE LAMINACION A BAJA PRESION.

A base de los trabajos efectuados y de la bibliografía consultada podemos definir la fórmula delimitada que tiene que tener un plástico moldeable a baja presión.

Compuesto vinílico de 28 a 42 partes
Resina no saturada 100 partes

Que será utilizada en combinación con 0,5 a 5% de un peróxido orgánico preferentemente en suspensión de algún plastificante inerte.

Como activador dan resultados satisfactorios las sales de cobalto orgánicas en solución o suspensión de estireno.

La cantidad a utilizarse deberá mantenerse por debajo de 0,5 % de solución de naftenato de cobalto por ejemplo en estireno al 10%. El naftenato contiene 6% de cobalto metálico.

Las composiciones arriba mencionadas serán combinadas con 70% como máximo y 30% como mínimo de una base fibrosa y preferentemente de lana de vidrio en forma de tejido o en forma de mata.

En el caso de una resina como la preparada anteriormente de maleato de butil-glicerilo y monomero vinílico como estireno no será necesaria la utilización de películas que lo defienden de la acción inhibidora de oxígeno del aire durante el proceso de polimerización en el molde.

Se ha visto la necesidad de llegar a resinas de índice de ácido bajo por dos motivos: por una parte para obtener una combinación eficiente entre el estireno y la resina y por otra evitar la acción de la resina sobre las fibras del vidrio que por más neutras que se utilice siempre tiene cierta inestabilidad.

En cuanto el laminado final es muy importante la unión firme del poliéster copolimerizado con la parte vinílica por una parte con la fibra de vidrio por otra.

Se utilizan aprestos especiales para promover dicha unión y a veces polimerizaciones en dos etapas con la misma finalidad.

La condición de que una composición de laminados sea prácticamente utilizado es que no tenga viscosidad mayor de 2.000 cp. Esta condición limita el largo de la molécula lineal.

Por otra parte la limitación de la misma está definida por la condición de que no tenga índice de ácido mayor de 70 menor de 20.

En cuanto la preparación de las resinas se comprobó la acción de una atmósfera inerte y de los catalizadores sobre su formación.

Se encontró que el ácido orto-tolueno sulfónico es más activo que su isómero para, en la formación de resinas glicólicas.

Como método de neutralización se obtuvo buenos resultados empleando carbonato de bario.

De la resina maleato de butil-glicerilo que se demostró ser muy apto para la preparación de plásticos laminables a baja presión no se conoció antecedentes en la bibliografía, y en idéntica forma tampoco de la mayoría de las afirmaciones que anteceden.

Por todo lo afirmado anteriormente podemos definir todas las condiciones, proporciones y componentes necesarios para obtener una serie distinta de plásticos para laminación o de moldeo de baja presión.

BIBLIOGRAFIA -- ARTICULOS

- R.H.Kienle: Química Estructural de polímeros sintéticos y sus películas.
Journal of the Society Of Chemical Industry
21 de Agosto de 1936, pág. 229
- H.L.Vincent: Relación de poliésteres no saturados inducida por el oxígeno, maleato de poliglicoles como aceites secantes.
Ind.And Eng.Chem. Noviembre 1937, pág.1267, Vol.29-Nº 1
- Bradley, Kropa y Johnston: Aceites secantes y resinas, características de poliésteres maleicos y succínicas de glicol, su convertibilidad y secado.
Ind.Eng.Chem. 1937, 1270
- Kropa-Bradley: Aceites secantes y resinas. Insolubilización de poliésteres de maleato de glicol por polimerización, aditiva.
1939-1512 - Ind.Eng. Chem.
- Kienle y Petke: La reacción de alcoholes polídricos con ácidos polibásicos, succinato de glicerilo y maleato de glicerilo poliésteres.
Mayo 1940. Volumen 62, pág.1053
- Rust: La copolimerización de poliésteres maleicas.
1940 - pág.67- Ind.Eng. Chem.
- Kienle y Petke: La reacción de alcoholes polibásicos y ácidos polibásicos. Poliésteres de adipato de glicerilo y sebacato de glicerilo.
Febrero de 1941 - Volumen 63, pág. 481
- Harrison y Wheler: La polimerización de esteres vinílicos y alílicos de los ácidos grasos.
Journal Amer.Chem.Soc. Febrero 1951, Volumen Nº 73, pág.839
- Biefeld: y Phillips: Aprestos para tejidos de hilado de vidrio para su incorporación en plásticos poliésteres.
Ind.And Engineering Chem.1953, Junio, pág. 1281
- Parker: Resinas poliésteres no saturadas a partir de ácido isoftálico
Kunststoffe 1959, Tomo 49, Cuad.10, pág. 559
- Anón: La química de plásticos- Chem.Age 1949, 22 Oct. pág. 570
" " " " Inhibidores nuevos-Nov.19; pág.701,1949
" " " " Plásticos Noruega -17 Diciembre, pág.849

BIBLIOGRAFIAS - LIBROS

- Bravo Rey : Tecnología de las resinas alquídicas 1950
 Flett-Gardner: Maleic.Anhidride Derivatives 1952
 Fischer: Laboratoriumsbuch für die org.Plast.Kunstmassen, Halle 1941
 Martín: Sintetic Resin Chemisty 1951
 Redfarn-Bedford: Experimental Plastic- London 1960
 D'Alerio: Fundamental Principles of Polimerization 1952
 D'Alerio: Sust. Plásticas Experimentales, Barc. 1948
 Kustoff: Taschenbuch 14, Ed. München
 Kofler: Mikro-Methoden für Chem.Organ. Stoffe
 Grahl: Werkstoffprüfung, München 1949
 Gsell: A szerves Vegyületek Minőségi es Mennyiségi
 analisisének Modszerei Budapest 1913
 Gibello: Résines Viniliques, París 1947
 Hogdman: Tables for Ident. of Organic. Cpd. 1960
 I. Bonry: Resines Alquides-Polyesters- París 1952
 Houwink: Elastomers and Plastomers Netherlande, 1950 Delft
 Burk; High molecular Weight Org.Comp. N.York 1949
 Yarsley:Couzens Plásticos - London 1947
 Bjorksten: Polyesters and their apl. New York 1959
 Delmonte: Plásticos in Engineering- Chic. 1943
 Reppe: Neue Entwicklungen A.D.Acetylen und Kohlenoxids.1949
 Talet: Les Aminoplastes, París 1951
 Simond Ellis: Handbook of plastic, Boston 1944
 Blas: La química de los plásticos- Madrid 1948
 Consens-Yarsley: Plastic in the Service of Man. 1956
 Wagner: Resinas Artificiales- Barcelona 1947
 Kainer: Polivinil alcohol, Stuttgart 1949
 Ynfiesta:Anguita: Mat.Plásticos Reforzados, Madrid 1959
 H. Gnam: Lösungsmittel und Weichmachungsmittel 1950 Stuttgart
 Delmonte: Technology of Adhesives, N.York 1947
 Hichs: Low Pressure Laminating of Plastic- 1947 N.York
 Modern Plastic Encyclopedia Issue 1959
 " 1957
 " 1956
 " 1955
 " 1954
 " 1953
 " 1947
 Gattermann: Dic.Praxis des Organischen Chemikers 1948 Berlin
 Piganiol: Acetylene, homologes et Derivés, París 1948
 Champetier: Les molécules Geantes - París 1948

BIBLIOGRAFIA: PROSPECTOS-PUBLICACIONES COMERCIALES

- 3110 Narmco Resin, un tipo de epoxy, puede ser curado a temp.ambiente.
Se usa un vial catalise.
- 3117 Narmco. Poliester tipo. Con secante metálico y catalizador para-
plex g-62 es un plastificante de alto peso molecular, me-
jor que el DOP para vinílicos con estabilizador tipo
Cadmium Barium. Acrymat C-39, claro, duro, termofraguado,
muy resistente a la abrasión y calor, y solvente. Óptica-
mente transparente.
Allymer HI.CR-39-, como antes, con más persistencia de
calor.
Allyd Based CO-3 resistencia al rayado, postformable en
caliente.
Foliestireno CP-1. Claridad absoluta.
UH electrical insulation CP 2, material de aislación para
frecuencias ultraaltas, tiene constante dieléctrico y
factor de potencia bajos.
- 3117, 3118 Narmco poliester resina-Secante metálico.
Comet Industring, Vacun, Forming Machine
" " " " Troin Masluine
Zack, Vacun Forming machine
Jibes Grass Radiant Heaters
National Amlyn: Poliesters
Citric Acid. Anhydrous, Pfizer
Carbide and Carbon Co; Anhydrides,
Bakelite: Polyester Resins, Dec. 1p53, BRS 136, 141, 142,
147, 176, 179, 193, 203, 262, 264, 265.
Accelerator P.7; Cobalt naplicate, Catalizadores; peroxidos
Paraplex p-43 p-43 HW. P-13.
Catalizadores-aceleradores
Pliophen: Resinas fenólicas
Durex: Resinas fenólicas en solución
Lum: Laminados
(G.E.) (Resinas Poliester. Catalizadores) (General Elec-
tris)
Ohio Apex Co.: Poliesteres

INTRODUCCION

En el campo de las resinas sintéticas moldeables se acostumbra hacer la siguiente división: resinas termo-plásticas y resinas termo-endurecibles o termo-estables. Esta división se hace en cuanto a su comportamiento a la acción del calor.

Las resinas termo-plásticas son polímeros lineales obtenidas por el proceso de polimerización por adición.

Las resinas termo-estables tienen la propiedad de pasar a un estado infusible e insoluble por medio del calentamiento denominando a ese proceso comúnmente como curado. Químicamente son caracterizados por ser polímeros lineales o planos que por una reacción de policondensación o por una reacción de polimerización por adición pasa a formar un polímero especial tridimensional enorme. De estas últimas sólo nos interesan las resinas que alcanzan el estado reticulado por la polimerización por adición mencionada.-

Composición de los polvos de moldeo.

Defino como polvo de moldeo a una mezcla más o menos íntima de una resina con otras sustancias adicionales que es apto de ser moldeado por medio de un proceso exactamente definido. Las composiciones varían según el proceso y el tipo de polímero que constituye la parte fundamental. Los materiales que entran a formar parte se clasifican:

- 1) - De relleno o carga
- 2) - Plastificante
- 3) - Lubricante que puede ser interno o externo
- 4) - Colorantes y pigmentos
- 5) - Catalizadores, aceleradores, activadores
- 6) - Estabilizadores

En el caso de las resinas para laminación a baja presión el relleno o carga pasa a ser de un componente secundario a uno de primer orden puesto que generalmente está formado por fibras o hilados de lana de vidrio.

El concepto actual de la carga se resume en lo siguiente: Un material que a la vez que abarata a la composición de moldeo le imparte propiedades que las resinas no las tienen:

- a) - mecánicas: Aumenta generalmente la resistencia de flexión, tracción y de compresión.
- b) - Químicas: Aumenta la resistencia al calor y a los agentes químicos.
- c) - Propiedades eléctricas: Variación de la resistibilidad, constante dieléctrica, etc.

La carga en estos casos es una sustancia molida o pulverizada. Su cantidad se dice podría alcanzar en los casos extremos el 70% pero en los tipos comerciales generalmente llega a los 45 a 55%.

LAMINADOS

Defino como laminados a una composición moldeable que toma generalmente formas planas o chatas y está caracterizada por contener una resina más un soporte de fibras o de carga de carácter fibroso siendo éstas largas comparadas con las partículas de un polvo de moldeo común. Estas fibras pueden estar dispuestas ordenadamente o en desorden en un plano paralelo a la lámina pero ninguno de ellos se encontrará en sentido vertical u oblicua a ello.

Un laminado está formado por ejemplo por una resina de fenolformaldehído en la preparación de 30-70% con tejido de algodón etc. Sin considerar los componentes menores auxiliares. En este caso se tratará de bloques o chapas que sirvan para elaborar partes mecanizadas como engranajes etc. o piezas que deben soportar una gran esfuerzo mecánico. En el caso de extrema resistencia se usan telas como material de relleno. Cuando las fibras están yuxtapuestas como en el caso del papel, la resistencia mecánica del laminado será menor. Las fibras solo están ordenadas en planos paralelos. El laminado de este tipo se usa como material aislante, tratándose de una resina fenólica, sobre todo en la industria electrónica por tener la propiedad de poder ser estampado fácilmente. Los demás componentes de los polvos o composiciones de moldeo, se encuentran también en los laminados aunque sus cantidades y cualidad es generalmente diferente. En el curso del presente trabajo cuando se habla de laminados se sobreentiende que se trata de composiciones rígidas de generalmente alta resistencia al impacto, a la flexión y a la compresión.

PRESION DE MOLDEO

El moldeo de toda composición plástica formada por resinas sintéticas se efectúa con el uso de la presión además de una temperatura adecuada. Las presiones de 300 a 3.000 kgs. por cm^2 son comunes en la industria moldeadora de plásticos. Hicks propuso la clasificación siguiente:

Altas presiones: de 500 a 15.000 libras por pulgada cuadrada.

Presiones bajas: de 75 a 500 libras.

Presión de contacto/ de 0 hasta 75 libras.

Estas denominaciones se han hecho más bien tomando en cuenta la maquinaria necesaria para el moldeo que las características químicas de las resinas por tanto considero más acertadas de denominar presiones bajas hasta 100 libras por pulgada y presiones de contacto hasta 15 libras es decir la presión atmosférica.

RESINAS MOLDEABLES O DE LAMINACION A BAJA PRESION

Hay de dos tipos a saber:

- a) resinas en solución tipo fenólico o de ureaformaldehído: en este caso en dispersión en un medio líquido. Este tipo de composición pertenece al grupo de los termo-endurescible por policondensación, donde una vez impregnada la carga o el soporte formado por las fibras el líquido dispersante debe ser separado por medio de un proceso de secado o de precipitación.
- b) Comprende una resina o composición 100% polimerizable. Puede ser del tipo termoplástico o termoestable pero no necesita un secado previo u otra operación. Todos los componentes del producto son aptos para pasar al estado sólido por medio de un tratamiento térmico que es el curado y por acción de catalizadores específicos.

Estas composiciones pueden usarse sin carga por ejemplo en el vaciado o con soportes en las laminaciones. Esta resina que es el verdadero motivo de nuestro estudio, polimeriza sin la necesidad de la presión puesto que en el proceso de endurecimiento no se liberan productos líquidos o gaseosos que podrían originar una estructura esponjosa débil. Las ventajas principales que aportan las resinas moldeables o laminables a baja presión o a presión contacto se refieren principalmente al capital invertido en la instalación mecánica del proceso de moldeo de las mismas. Teniendo en cuenta que el capital invertido es generalmente muy importante dado el alto costo de las prensas de moldeo además de ser muy costoso la elaboración de matrices de alta resistencia es interesante la relación en que este puede ser disminuído al utilizar prensas hidráulicas muy pequeñas y baratas o aún trabajar sin el uso de ellas usando simplemente la presión atmosférica. Existe por otra parte un gran número de artículos cuya fabricación era irrealizable con el uso de los plásticos conocidos anteriormente. Me refiero aquí concretamente al moldeo en una pieza de una canoa, una carrocería de automóvil o fuselaje de un avión. En general el tamaño de estas piezas excede a los varios m² de superficie y puesto que no se puede disponer de prensas hidráulicas mayores a los 50.000 toneladas de presión total, estos materiales vienen a llenar un lugar en la producción industrial que antes era imposible de realizar. Es interesante notar que si bien los objetivos iniciales eran los expuestos que movieron a los inventores a perfeccionar estas resinas, hoy existen un número muy amplio de artículos cuya fabricación es imposible sin el uso de ellas manteniendo la misma relación de resistencia por unidad de peso.

Si bien en el principio de la evolución de estas resinas se fabricaba los tipos a) y b) esta última ha cobrado una importancia tan preponderante que la de tipo A a menos de su uso en unos pocos artículos muy específicos ha sido abandonada en la gran escala de producción industrial.

LOS PRIMEROS TIPOS DE RESINAS COMERCIALES MOLDEABLES A BAJA PRESION

Fabricantes: American Cyanamid Co. Plastic Div.

Nombre: Laminac 4116, es un poliéster no saturado copolimerizado con estírol monomero. Se usa con 2% de Luperox ATP-1 como catalizador.

Laminac 4125, Idem con 2% Luperox ATP-1 o con 1% Alperox.

Laminac 4134, Idem

Laminac 4140, Idem

Laminac 403. Es una resina del tipo melamin-formaldehído modificado. Está compuesto de dos polvos que lo llaman A y B. El polvo B aumenta la fluidez de la resina. La Mezcla se hace en la proporción de 1:9 de A y B.

El compuesto A contiene probablemente catalizador.

Fabricante: Bakelite Corporation

Nombre: BRS-17582. Poliéster no saturado. Modificado con estírol monomero. Se cataliza con 0,5 - 3% de peróxido de benzoilo o de laurilo.

BRS-81. Tipo anterior, de composición similar.

Fabricante: E.I. Du pont De Nemours & Co. Plastic Dep.

Nombre: BCM. Mezcla de varios polímeros que se encuentran en solución probablemente en los correspondientes monómeros. La resina es modificable por polivinil butiral o polivinil derivados, polibutyl metacrilato, estireno, y polimetil metacrilato. Como catalizador sirve: peróxidos orgánicos en la proporción de 0,5 a 0,1% en peso..

Fabricante: Marco Chemical Ind.

Nombres: MR-21D

MR-22

MR-23

MR-24C

MR-25C Todos ellos son poliésteres no saturados.

Están modificados por polistyrol o el modificante C del mismo Marco además estírol monomero con el catalizador disuelto. Como catalizador sirven los peróxidos en la proporción de 1-2% especialmente el de benzoilo.

MR-1A Es la única resina Alílica fabricada por la casa. Como modificante sirven los antes mencionados.

Requiere mayor cantidad de catalizador generalmente unos 2% en peso.

MR-17C

MR-17A

MR-21A

MR-21C Resinas similares a los poliésteres antes mencionados

Los usa con modificaciones especiales de la casa.
Se catalizadas por los peroxidos en la proporción del 2%.

Fabricante: Monsanto Chemical Div.

Nombre: Thalid resin N° X-526
X-526-10
X-535
X-541-10
X-551-10 Todos ellos son poliesteres.
El catalizador es peroxido y también el
Luperco ATC

Fabricante: Pittsburgh Plate Glass Co Columbia Chemical Div.

Nombre: Allymer 39. Composición Ester carbónico del alil-diglicol
(Allyl-diglycol-carbonat) Modificable con acetato de vinilo,
metacrilato de metilo, acetato de polivinilo, además solo que
es muy llamativo con la nitrocelulosa. El catalizador es el
convencional peroxido en 1-5% de peso. Se trata en este ca-
so de un monomero polimerizable.

Fabricante: Pittsburgh Plate Glass Co. Paint Div.

Nombre: Selectron Resin. Según el fabricante es un copolimero del
tipo aditivo. Se lo modifica con otras resinas de la serie
Selectron. Catalizador: 1% peroxido de benzoilo.

Tipos: Selectron Serie 5000
Selectron Serie 5200
Selectron Serie 5400

Fabricante: Plascon Div. Libbey Owens Ford Glass Co.

Nombre: Plascon 911
Plascon 920
Plascon 960. Son copolimeros basados en un ester saturado.
No son modificables por mezcla de componentes solo en el
momento de su preparativo. Parece tratarse en este caso de
un polimero exactamente definido que por lo tanto debe po-
seer calidades excepcionales en el moldeo y en cuanto a la
acción inhibidora del aire.
Catalizador: 4% de una pasta formada por 50% de peroxido
de benzoilo y el restante de fosfato de trioresilo.

Fabricante: Resinous Products and Chemical Inc.

Nombre: Paraplex p-10
Paraplex P-13
Paraplex AP-43. Todas estas resinas son poliesteres que se
solidifican en 100%. Son solubles en general en aromáticos,
en hidrocarburos clorados y en menor cantidad en esterres.
El AP-43 no es soluble en los tipos de solventes comunes,
por eso la fábrica prepara un cierto tipo de solvente que
sirve para ese fin.
Los agentes modificantes comunes causan el efecto siguiente:
que es característico en cada tipo:
Estireno monomero: Aumenta la rigidez.
Ftalato de dia lilo causa efecto similar pero en grado aun

más acentuado.

Acrilato de etilo se usa para el aumento de la flexibilidad, el aire, azufre, cobre, aleaciones de cobre, todos ellos impiden el curado de la resina. En cambio son catalizadores o actúan como ellos los peroxidos, peroxido de benzoylo, en proporción de 1%, el peroxido de laurcilo en 1,5%, asimismo el butil perbenzoato terciario en la proporción de 1,5%.

La luz ultravioleta causa también el curado o endurecimiento posiblemente por un proceso de activación. La resina sufre una contracción en el curado de unos 7 a 7,5%. Curado tiene muy buena resistencia eléctrica, resistencia a la abrasión, flexibilidad y tenacidad excelente.

Fabricante: U.S. Rubber CO. Naugatuck Chemical Div.

Nombre: Vibrin 103
Vibrin X-1305 A
Vibrin X-1307

Vibrin 140. Los productos mencionados están formados por un poliéster no saturado con un monomero capaz de formar ligaduras cruzadas. Se trata de productos endurecibles en 100%. Son solubles en general en acetonas, esteres, y en hidrocarburos clorinados. Como catalizadores en la proporción de 0,5-3% sirven los distintos peroxidos. Impiden el curado plomo, cobre y en general todos los antioxidantes. Los productos mencionados una vez curados dan piezas de alta dureza.

COMPOSICION DE LAS RESINAS DE CONTACTO

El estudio profundizado de la literatura existente lleva a la siguiente conclusión:

Las resinas 100% ~~polimerizables~~ ~~polimerizables~~ a baja presión son compuestos que dan lugar a la formación de copolímeros. En la composición entran a formar parte esencial algunos monómeros bien definidos es decir que poseen dobles ligaduras en forma de un radical vinilo y tienen por consiguiente la capacidad de polimerizarse dando polímeros por adición. El otro componente importante de estas resinas tiene la característica siguiente: Se trata de un polímero lineal polimerizado en mayor o menor grado que posee en su cadena ligaduras etilénicas espaciadas entre sí regularmente. Estas ligaduras pueden activarse y entrar a copolimerizarse con el monómero presente. Se trata por lo tanto de una o varias resinas disueltas en un monómero con viscosidad variable pero en general menor que 2.000 cp (centipoise). Se trata por lo tanto de poliésteres no saturados en combinación con monómeros vinílicos. El estudio de las resinas mencionadas se reduce por lo tanto al estudio de los poliésteres no saturados.

FUNDAMENTOS QUIMICOS DE LA CONSTITUCION DE LOS POLIESTERES NO SATURADOS.

El primer intento de obtención de poliesteres le corresponde a Berzelius en el año 1847 quién haciendo reaccionar ácido tartárico con glicerol obtuvo la primera resina sintética en forma de una masa oscura. Los derivados del ácido maleico y fumárico fueron preparados ya en el año 1894 cuando Vorländer en Alemania y Watson Smith en Inglaterra los hizo reaccionar con etilen glicol y reemplazar posteriormente el ácido tartárico por el anhídrido ftálico. Después de la primera guerra mundial los experimentos de la obtención de poliesteres han recibido un incremento importante puesto que los descubrimientos de la oxidación catalítica en fase a vapor del naftaleno reportado a una materia prima barata y de excelente estado de pureza a la industria. Los métodos industriales de Gibbs y Concover en los Estados Unidos y de Wohl en Alemania fueron la base de la obtención moderna del anhídrido ftálico. Estos procesos que en un principio usaban ácido molibdico como catalizador luego lo sustituían con el pentóxido de vanadio transformándose de pronto en industrias potentes produciendo grandes cantidades del ácido mencionado. En 1927 Kienle introdujo los ácidos grasos de aceites secantes y no secantes en la molécula de los poliesteres y de él deriva la denominación "al Kyd" universalmente aceptada. Esta modificación resolvió la situación de las resinas alquídicas en la industria de las pinturas. Dos patentes básicas de las resinas alquídicas cubrían no solo los derivados del ácido ftálico sino también los del ácido maleico fumárico, etc. Hoy día se usa una pequeña porción de estos ácidos como modificante de las alquídicas utilizadas en la industria de la pintura.

Pronto se descubrió que la sustitución total del ácido ftálico por el ácido maleico en la fabricación de alquídicas modificadas por ácidos grasos era contraproducente puesto que el maleato de glicerilo que se formaba se volvía insoluble rápidamente y no llegó a reaccionar con el ácido graso presente. En cambio en la reacción similar con el ácido ftálico se obtenía un producto homogéneo de excelentes propiedades.

Se ensayaron glicoles en reemplazo de la glicerina para superar las dificultades mencionadas y se encontró que los maleatos de glicerina formaban productos insolubles en la presencia del aire. En 1936 fue presentado la patente cuyo fundamento consistía en el uso de monómeros vinílicos para obtener la ligadura cruzada de los glicolmaleatos. Este paso es el nacimiento de los poliesteres modernos.

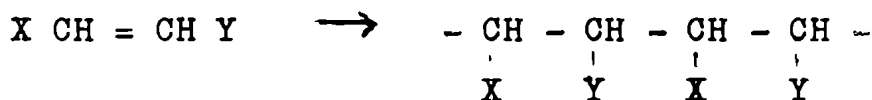
RESINAS POLIESTERES NO SATURADOS.

La denominación poliesteres algunos autores lo reservan para las resinas formadas por un ácido no saturado combinado con glicoles. No obstante es más acertada la clasificación que distingue 3 tipos de poliesteres:

- 1) Resina poliesteres de ácido no saturado combinado con alcoholes polihidricos, en especial con glicoles.
- 2) Resina poliesteres de ácido saturado polibásico en combinación con alcoholes no saturados monovalentes ejemplo: Ftalato de dialilo. Este compuesto aunque en su preparación resulta como un monómero polimerizable se presenta en la industria en la forma de resina por medio de una polimerización aditiva parcial.
- 3) Resina poliesteres de ácido y alcohol no saturados y mono o polivalentes y polibásicos respectivamente. En este último caso ya es difícil de hablar de poliesteres puesto que estos compuestos se los utiliza en forma de monómeros en su mayoría como agentes reticulantes.
- 4) Podría incluirse aquí el grupo de los monómeros tipo Ester formados por derivados dicarboxílicos de los glicoles esterificados con alcoholes vinílicos. Ejemplo: di-glicol-bis-alil-carbonato.

RESINAS POLIESTERES DE ACIDOS NO SATURADOS

Se ha visto que los derivados de los ácidos divalentes son polímeros lineales cuando el alcohol reactante es divalente. Los ácidos que dan formación a estas resinas son el maleico fumárico (isomero-trans del alfa-beta-etilen-dicarboxílico) ácido itacónico, ácido mesacónico, ácido citracónico (El isómero-sis) y el ácido aconítico. Cuando la resina es un polímero lineal tiene la propiedad de ser termoplástico. Las resinas derivadas de éstos ácidos poseen la propiedad de polimerizarse por adición por la acción del calor o sinó de catalizadores especiales donadores de oxígeno. La reacción de polimerización es del esquema siguiente:



Donde X e Y- pueden ser similares como en el caso del ácido maleico o diferentes en el caso de esteres mixtos.

El proceso de polimerización que parte de un polímero lineal dá lugar a la formación a una molécula tridimensional con ligaduras cruzadas entre las filas y planos de moléculas. Toda la masa será un reticulado complejo que no tendrá más la propiedad de ser soluble y

fusible. El oxígeno proveniente de los catalizadores del tipo peróxido de ácidos o de acetonas tiene esa acción polimerizante. Papel idéntico tiene el oxígeno del aire cuando induce al secado las pinturas y barnices al aceite. Los esterres en este caso son los glicéridos de los ácidos limoleico, linoléico, clupanodónico, etc. todos ellos no saturados y de origen vegetal.

Se ha demostrado (Bradley: Dryng Oils and Resins. Industr. and Eng. Chem. May) que hay una relación directa entre la llamada convertibilidad por medio del calor y por medio del oxígeno. Los trabajos de Bradley se verán más adelante. Esta propiedad está determinada por la presencia de una ligadura etilénica en la cadena del poliéster. Por medio de la variación del grado de no saturación de los ácidos utilizados se consigue a producir una gama amplia de propiedades diferentes en las resinas. Esto se obtiene tanto con variar el tipo de ácido no saturado como por medio de mezclas de ácidos saturados y no saturados. Todos esos productos tienen la propiedad importante de dar copolímeros con los derivados vinílicos tales como el estírol, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, metacrilato de metilo, etc. (Nº 2 US Pat. 20473898, G. Pat. 540101).

DERIVADOS DEL ACIDO MALEICO.

Un gran número de poliésteres no saturados están constituidos por el ácido maleico en combinación de un glicol. Este ácido que fuera introducido en el mercado mundial inicialmente para cubrir la demanda del ácido ftálico sustituyendo éste último en parte de las resinas alquídicas que se usaban en los esmaltes sintéticos.

En el año 1944 las 3/4 partes del ácido maleico producido en el mundo se consumió para esa finalidad. Posteriormente se vió que el valor especial de este ácido es debido a la presencia de la doble ligadura en su molécula.

La primera resina producida que fue ensayada para laminados y vaciados sin presión era el maleato de etilen-glicol. Más tarde los tipos comerciales estaban formados por la combinación de sólido con un alcohol divalente y un solvente polimerizable.

De este último grupo derivan las resinas de las firmas Baquelite Comp. los Kriston, los Laminac, Paraplex, etc.

POSTULADOS DE LA FORMACION DE RESINAS DE KIENLE.(1)

Se trata de conclusiones de gran utilidad combinado con una nomenclatura útil para la comprensión de la formación de los polímeros. Originariamente se publicó un conjunto de ellos (Nº 2) que dice:

- 1) Productos orgánicos de alto peso molecular sólo pueden formarse si los componentes son polireactivos.
- 2) Los componentes reactivos se unen según la posibilidad de contacto de cualquier dos puntos reactivos.

- 3) El tamaño relativo, la forma de los reactantes así como la posición de los puntos reactivos en sus moléculas determinan las propiedades físicas del polímero resultante es decir su dureza, flexibilidad, resistencia a la abrasión y/o las químicas como su conversibilidad por el color etc.

Estos se basaron en la suposición fundamental que la unión de las moléculas reactantes se efectúa por medio de valencias primarias o principales. Esto nos lleva a la afirmación que los principios de la química estructural orgánica son válidos, excepto cuando los reactivos tienen más que una posibilidad de unión primaria, caso en que se forma una complejidad mayor.

Esto lleva al crecimiento polivectorial de la molécula. Las suposiciones mencionadas fueron comprobadas de ser ciertas por la medición de los calores de activación de las reacciones de polimerización.

Más tarde se vió (1) la necesidad de cambiar estos postulados en la forma siguiente:

- 2) La unión de los componentes reactivos procede de acuerdo de la posibilidad de interacción de cualquier par de puntos reactivos que posee el grado de activación necesaria para poder reaccionar.

Se llama grupo funcional activo al grupo o radical que actúa entre moléculas y no intramolecularmente. Este concepto permite diferenciar entre los grupos funcionales activos y los potenciales.

Los grupos potencialmente funcionales son aquéllos que sólo entran en la reacción si hay un catalizador específico presente.

- 1.Kienle: Struct.Chem.Aug.21,Journ.of the Soc.of.Chem.Indus.
- 2.Kienle y Bradley: Ind.and Eng.Chem.1930, 22.590

- Nº 3) En el curso de la reacción y mientras progresa la formación del polímero se debe considerar la molécula nueva que se va formando como un monómero en cuanto se refiere a su funcionalidad. La funcionalidad de una molécula está expresada por el número de los puntos reactivos que posee dicha molécula, ejemplo: El ácido ftálico es difuncional así como el ácido maleico, a veces se habla de una funcionalidad potencial; es cuando se refiere al caso cuando ésta no se manifiesta directamente sino por medio de la abertura de una doble ligadura como en el caso del ácido maleico. Por dicha razón este ácido será tetrafuncional. Siendo M y N las funcionalidades de las moléculas reactantes, puede ser demostrado que para $M=3$ y $N=2$ o más el polímero que resulta es del tipo de las ligaduras cruzadas es decir infusible e insoluble puesto que forma un complejo tridimensional.

Para ambos valores = 2 el polímero formado tiene propiedades termo-plásticas y su molécula es del tipo lineal. Una mezcla de compuestos difuncionales, otro monofuncional no da lugar a la formación de polímeros.

PROCESOS DE POLIMERIZACION.

Se consideran dos tipos en el campo tratado a saber; polimerización por condensación y polimerización de adición.

La condensación consiete en la unión de dos moléculas por medio de la eliminación de una de agua.

La polimerización de adición da lugar a la unión directa entre dos carbonos sin la eliminación de productos volátiles.

El etilen-glicol con funcionalidad dos y el ácido ftálico similar reaccionan para formar un polímero lineal y termoplástico.

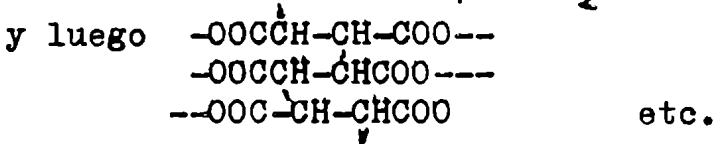
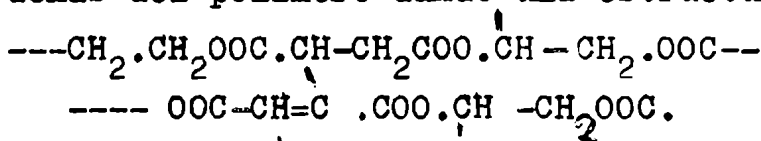
Ej.: HO.CH₂-CH₂-OOC.Ph.COO-CH₂-CH₂.OOC.Ph.COOCH₂-CH₂OOC.Ph.COOH etc.

El largo del polímero depende del tiempo de la esterificación que si se hace muy prolongado se obtienen moléculas muy largas con índice de ácido bajo, que sin embargo retienen sus propiedades termoplásticas. Como aplicación de este resultado se ha fabricado un número importante de filamentos comerciales tal como el Dacrón, Terilene, Mylar, etc. que son tereftalatos de polietilen glicol.

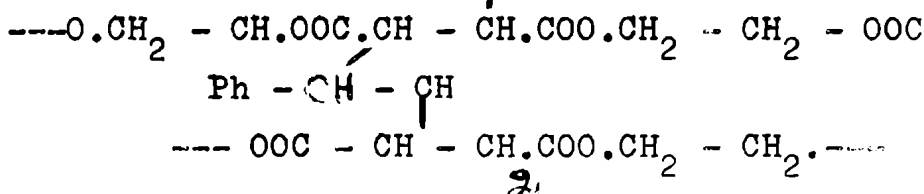
Si reacciona el ácido maleico con etilen-glicol primero se forma un poliester no saturado de carácter lineal con la fórmula siguiente:

Ej. HOOC.CH=CH.COO.CH₂.CH₂.OOC.CH=CH.COO.CH₂-CH₂.OOC.CH=CHCOO.CH₂.CH₂O¹

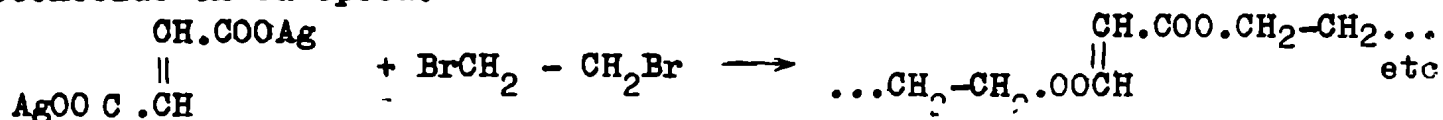
Si se prolonga el calentamiento en la preparación, se obtendrá una cierta porción de ligaduras cruzadas entre las distintas cadenas del polímero dando una estructura como la siguiente:



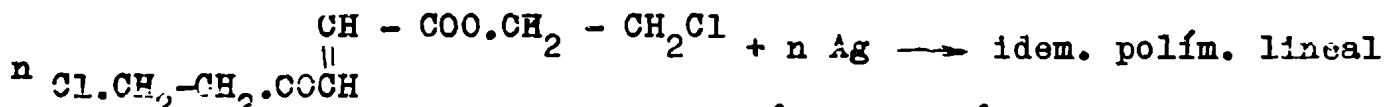
Si el maleato de etilen-glicol en forma de su polímero lineal se mezcla con un monómero vinílico y se le agrega algún catalizador del tipo de los peróxidos la molécula vinílica será la que efectúa la unión cruzada en una reacción bastante rápida y controlable.- El producto obtenido será del tipo:



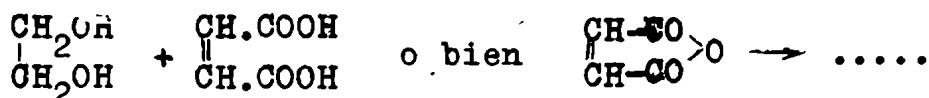
Las primeras preparaciones de resinas derivadas del ácido maleico (1) comprendían la reacción entre el fumarato del plata y el dibromo-etileno. El producto obtenido es un polímero lineal que fue reconocido en su época.



Similarmente obtuvo el mismo producto tratando fumarato de cloro-etileno con plata.



Estas preparaciones de carácter histórico han cedido lugar a las actuales que se basan en el uso del anhídrido maleico y en el etilen-glicol directamente.



Luego la molécula se alarga formando el polímero lineal que en el proceso de secado dá la molécula reticulada.

DERIVADOS DEL ACIDO MALEICO CON ALCOHOLES DE VALENCIA TRES ets.

Los primeros estudios son de Kienle (2) en la preparación de ftalato de glicerilo. La resina obtenida es clara dura y de aspecto vidrioso que tiene punto de ablandamiento de 110 a 115°C.

El derivado maleico es una resina dura pero tenaz de punto de flujo de 90°. La reactividad es en el primer caso de dos y tres y en el segundo de cuatro y de tres.

La resistencia al agua decrece en contradicción al número de ácidos.

En una mezcla reactiva formada por anhídrido ftálico 111g. glicerol 46 grs. se obtiene el producto calentando en baño de aceite a temperatura constante de 200°C. La mezcla reactiva se introdujo en un bolonpirex de 250mms. provisto de agitador y de termómetro. El método más práctico sería utilizar una termocupla registradora como indicado en el ensayo de las curvas esotérmicas. Cada uno de los componentes deben estar a 200° en el momento de la mezcla.

En el curso de la reacción se observa que en el primer minuto va aumentando la temperatura hasta 230 y los 3' a 225°C. a los 5' 210°C. que va decayendo hasta los 200°C. al cabo de 95'.

El agua que se desprende indica la marcha de la esterificación que llega al final a 7,6 cm³ con un número de ácidos correspondiente de 126. (calculado).

1) Vorländer Annalen, 280, 171, 1894

2) Kienle Journ. of Am. Chem. Soc. 1936 August. 21.p 229 T.

La preparación de maleato de glicerilo (1) se conduce en ausencia de aire, se usa un balón de destilación sumergido en baño de aceite por el aparato circula una corriente de anhídrido carbónico.

Es importante en esos ensayos conseguir un número de ácido lo más bajo posible, puesto que esto está en relación con la copolimerización posterior. Para obtener dicho número se opera entre las temperaturas 160 y 230°C. y hasta el momento en que la gelación es inminente. Para determinar este momento se retira la entrada del anhídrido carbónico, y se fija el tiempo necesario para la formación de una película. Cuando estos intervalos son del orden de cinco segundos se debe remover lo más rápidamente posible la mezcla.

El producto es soluble en acetona, en celosolve (metoxi-etanol) en cambio no lo es en éter, tetracloruro de carbono y en agua. La resina es blanda y tiene la propiedad de ser convertible por el calor o a la acción de catalizadores.

Vincent ensayó la polimerización con maleato de cobalto, naftato de cobalto. Los derivados del plomo, zinc, calcio, no tiene efecto el linoleato de cobalto comercial tampoco sirve debido que es insoluble en la resina.

En el método de obtención del Ester maleato de glicerilo (1) generalmente se refiere a temperaturas de conversión más bajas que los demás poliésteres. Se trabaja a 160° normalmente y dado que a 190° la reacción es muy rápida.

Es de notar que la cantidad de agua que se forma durante la reacción es siempre mayor que la teórica, cuando sólo se asume que se produce la esterificación interna. Esto en notable contraposición con el succinato de glicerilo donde se forma menos que la cantidad teórica. En un experimento se preparó la siguiente mezcla reactiva:

Glicerol 69 grs.

Acido maleico 110 grs.

La temperatura de mezcla fué de 160°C. y el agua desprendida a los 6' fue de 3ml. A los 20' 6,2ml. y a los 58' 8,1 ml. Los números de ácidos correspondientes calculados teóricamente serían 335, 285, 225 respectivamente.

En un ensayo similar se usaron 69 grs. de glicerol
112,5 " A.sucínico

La temperatura utilizada fué de 190°C., obteniendo resinas de color ámbar hasta marrón. Son generalmente flexibles y fáciles de transformarse en gel.

1) H.L. Vincent, Eng. Chem. Nov. 1937, 1267

Estas afirmaciones de Petke (Journ. Am. Chem. Soc. 61, 2258, 1939) no han podido ser confirmados en su totalidad en el curso de estos trabajos experimentales. La facilidad con la cual el autor mencionado obtiene sus resinas por simple fusión y en el término de 58' está en franca contradicción con el trabajo experimental efectuado en el curso de la cual hemos controlado la reacción por espacio de más de 12 horas y obteniendo aún en estos casos resinas cuya convertibilidad no es ni cer^ccanamente la que indican los autores mencionados.

Se afirma de la misma fuente que en el caso del maleato de glicerilo el aumento de la cantidad de agua se debe a la formación de anhídridos y la esterificación se efectúa por dos caminos de intraesterificación e interesterificación.

Los datos indican que además se produce una polimerización de adición que se debería a la abertura de las dobles ligaduras en el ácido maleico. Esta última afirmación tampoco se pudo confirmar.

También existe la posibilidad que ocurra una deshidratación en el radical glicerilo y el radical alilo que así la forma entra en el proceso de la polimerización aditiva.

RESINAS MALEICAS.

Se ha demostrado que hay una relación directa entre la llamada convertibilidad por medio del calor y por medio del oxígeno.

Bradley preparó un número elevado de esteres tanto simples como complejos de los ácidos grasos del aceite de lino y del tung para investigar esta relación. Los resultados demuestran que los sistemas no convertibles por calor en un polímero de alto peso molecular tampoco lo son por la acción del oxígeno.

La propiedad de polimerizarse por el oxígeno está determinada por la constitución molecular y requiere como en el caso de la convertibilidad por el calor que al menos uno de los constituyentes sea de una funcionalidad mayor que dos. Como requerimiento secundario se indica la necesidad de que por lo menos uno de los reactivos deben poseer grupos funcionales que son susceptibles a ser activado y entrar en reacción por medio del oxígeno.

La reactividad de estos grupos está determinada por la naturaleza de ella y la conversión por medio del calor y por medio del oxígeno sólo se diferencia por algunas características secundarias como la velocidad de reacción etc.

El hecho que experimentos similares dieron resultados concordantes usando azufre u otros catalizadores confirman las consideraciones teóricas que supusieron que el llamado secado de aceites y resinas se debe a la transformación de la estructura molecular del tipo lineal al tipo tridimensional.

En la formación de los esteres que nos ocupan la policondensación inter

viene solo en la formación del polímero lineal no saturado y es ésta no saturación la que permite luego la polimerización posterior en el proceso de secado por la acción del calor o de los catalizadores.

Se trata de un fenómeno similar como en el caso de los alquides del alquitrán con la diferencia que éstos con sus cadenas laterales más largas necesitan un calentamiento más enérgico, que los políesteres no saturados del tipo ácido maleico-alcohol polivalente.

Por medio de la variación del grado de no saturación se consigue producir una gama amplia de propiedades diferentes en las resinas. Más adelante se analizará los medios de producir resinas "hechas a la medida" como ha denominado últimamente Bjorksten y colaboradores (1959)

Se ha visto en los trabajos de Kropa, Bradley, demostraron la conversibilidad de estas resinas. Los catalizadores son las sustancias que liberan oxígeno como se supuso en el principio, hoy se considera que se trata de sustancias capaces de formar radicales libres.

Ej: Ph.COO-

Los inhibidores de este proceso también se conocen y son los mismos que actúan en este sentido sobre los derivados vinílicos.

En general se ha puesto un empeño especial en obtener una resina lo más esterificada posible es decir que tuviera un número de ácido lo más bajo posible, mientras que se trataba de evitar una polimerización por adición que se verifica aún cuando sin existir catalizador alguno, la temperatura del proceso se hace demasiado elevada.

Por la misma razón se trata de evitar la acción del aire trabajando en una atmósfera de anhídrido carbónico, como se ha usado en el principio o de nitrógeno u otro gas inerte que son los procesos que actualmente se prefieren.

Con estas precauciones se obtiene un índice de ácido bajo y se dice que también una viscosidad baja aunque estas opiniones del autor mencionado deben ser modificadas actualmente. En presencia del aire en cambio los altos valores de viscosidad no permiten llegar a los valores deseados en cuanto a los índices de ácidos.

En este trabajo mencionado se observa una confusión evidente ante los resultados experimentales obtenidos: Puesto que la políesterificación puede llegar a dar altos valores de viscosidad trabajando con cuidado y llegando a un índice de ácido muy bajo, esto se ha observado actualmente en las publicaciones inéditas de la National-Aniline Company. En estas últimas se ha indicado la necesidad de trabajar a temperaturas moderadas y utilizar vacío al final de la esterificación. La viscosidad de la resina obtenida hecha en óptimas condiciones depende de la longitud de la cadena poliéster y que es función de las características de los reactivos utilizados, y de las condiciones experimentales.

En el caso mencionado referido a Bradley lo que ocurrió que en presencia del aire obtuvieron la polimerización por ligaduras

cruzadas y era la sustancia reticulada que hizo aparecer una viscosidad elevada. Una sustancia de este tipo es poco apto para ser utilizado en una resina moldeable a baja presión puesto que sus propiedades de polimerizarse por adición ya están parcialmente destruidas.

El aspecto general de la resina depende de los tipos de glicoles utilizados, variando éstos se obtienen las características deseadas o prefijadas.

2. Th. Bradley Dryng Oils and Resins. Indust. and Eng. Chem. May 1937, p 579
- 1.) V. Bibl. Ind. Eng. Chemistry 1937, 579. fin
- 2-) US Pat. 20473898 Germ. Pat. 540101 Junio 1930 (26 del)
- 3!) Bourry O. cit. 173
- 4-) Kirk - Ottmer: Encycl. Vol. I. 55
- 5-) Kirk. O. cit. L. 530
- 1.) Ind. Eng. Chem. 31, 12 1512. 1939
- 2.) Bourry Les Poliesters, 177
- 3.) USP. 2193362. Ellis C. March 26/1940

El método de Bradley de la preparación de maleato de tri-etilen-glicol consiste:

Anhidrido maleico 588 grs. (6 moles)
Tri-etilen-glicol 900 grs. (6 moles)

En un balón pirex de dos litros con calefacción directa. Se hace pasar anhídrido carbónico durante todo el tiempo de la reacción y el mismo chorro de gas le sirve para producir una agitación adecuada. Se retiraron muestras en intervalos de 20' c/u. para su examinación en cuanto a su viscosidad y número de ácido.

El número de ácido final del producto era de 37,5 y la duración de la reacción de 110' siendo la temperatura de 160 a 210°C.

Rust (1) afirma poder llegar a un número de ácido de 11,6 por medio de simple calentamiento durante 8 hs. de una mezcla formada por anhídrido maleico y dietilen-glicol a 200°C.

RESINAS DERIVADAS DE OTROS ACIDOS NO SATURADOS.

El reemplazo del ácido maleico por el ácido fumárico produce un cambio notable en el aspecto de la resina, estos productos tienden a presentar una coloración menos pronunciada, son generalmente de viscosidad más elevada. La constitución de la resina de hace microcristalina puesto que la forma trans del ácido fumárico facilita la formación de cadema y posteriormente de estructuras más ordenadas y regulares.

1) Rust

Los maleatos de glicoles y de glicerilo son en general productos cuyo color va variando desde el amarillo claro hasta el marrón muy acentuado y tienen la propiedad secante como la de un alquitrán viscoso. La solubilidad es muy pronunciada en acetona, cloruro de etilo, B-metoxi-metanol pero es muy pequeña en éter y tetracloruro de carbono.

El ácido itacónico en sus esteres demuestra una actividad más pronunciada que el ácido maleico que se debe a la posición de la doble ligadura que desde el interior de la molécula ha sido desplazada hasta más afuera en un grupo vinílico (2)

Esta reactividad más elevada permite el uso del ácido itacónico con esteres simples por ejemplo el de dimetilo en forma de interplímeros con otros esteres similares como el metacrilato de metilo. (3).

Los derivados del ácido citracónico forman geles de un modo más lento. Para esa reacción se requiere una temperatura más alta que el caso de los ácidos antes mencionados.

Se ha visto que se puede utilizar en lugar de los glicoles alcoholes de funcionalidad superior tales como el glicerilo, penta-eritritol etc. Se utiliza sin duda en un modo extenso la glicerina a pesar de que la preparación de estas resinas es más difícil debido a la funcionalidad más elevada de esta sustancia. En cuanto al penta-eritritol su uso actual parece estar circunscripto dentro del ámbito de las resinas utilizadas en la industria de la pintura.

El producto formado por maleato de glicol y estirolo es bastante frágil. Se obtienen productos más tenaces y resistentes distanciando las dobles ligaduras dentro de la molécula lineal y por consiguiente reduciendo el número de las uniones en cruce que se formarán en la polimerización por adición. Esta finalidad se alcanza con el uso de glicoles de cadena más larga como por ejemplo el propilenglicol. El uso actual de esta sustancia en gran escala demuestra su importancia que ha adquirido en el campo de las resinas de laminación.

Idéntica finalidad se obtiene con el uso de ácidos bifuncionales alifáticos de cadena más larga tal como el cebácico y el adípico.

Los ácidos dibásicos mencionados en el patente original de Carothers incluyen al carbónico, oxálico, succínico, glutárico, adípico, timálico, cebácico, ftálico; etc. Estos ácidos mencionados por falta de su insaturación no alcanzan a ocupar un papel importante en el campo de los laminados rígidos. Ultimamente ha tomado gran incremento el uso de ácido tere-ftálico e iso-ftálico.

2) Ellis C. US P 2195362 1940

3) D'Allelio US P 2298039 - 6/10/1943

4) Petke Journal Americ.Chem.Soc. 62/1053 1940

El derivado del ácido tere-ftálico y el polimetilen-glicol dió lugar a la formación de sustancias que luego demostraron a ser muy útiles en la industria de las fibras sintéticas.

La esterificación puede llevarse a cabo:

- 1) por el método directo del ácido con un exceso de glicol y en presencia de un catalizador de esterificación como por ejemplo el ácido paratoluene sulfónico.
- 2) Intercambio de esteres, entre éste y un exceso de glicol en presencia de un catalizador específico.
- 3) Por la reacción entre el derivado dihalogenado del ácido y el glicol en presencia de un diluyente inerte como por ejemplo el cloroformo y un catalizador alcalino como la piridina.

Los métodos comerciales se reducen a dos:

- 1) Reflujo del ácido con el glicol por espacio de 62 hs.
- 2) Intercambio de esteres como el metil-tereftalato y el etilen-glicol en presencia del catalizador sodio y en una atmósfera de nitrógeno liberado de oxígeno. Posteriormente el producto formado de bajo peso molecular se calienta a 280° y seguido durante 10 hs. en vacío.

Los ingredientes pueden ser variados por la introducción de funciones en el ácido teraftálico como por ejemplo: Un monoester, Ester-ciclo-alifático, Ester-arílico, derivados halogenados y derivados de aminas. También los derivados de glicoles se han ensayado como por ej. el Ester del ácido acético.

Es muy importante desde el punto de vista económico la preparación de polímeros del ácido isoftálico. Este ácido se obtiene por la oxidación catalítica del metaxyleneol que se obtiene siempre como subproducto en la preparación de paraxyleneol que es el material de partida para la preparación del ácido tereftálico. Los resultados prácticos parecen estar limitados en el uso del tetrametileno glicol puesto que los otros glicoles dan productos de punto de fusión mucho más bajo.

RESINAS POLIESTERES DE ALCOHOLES NO SATURADOS.

La insaturación del polímero lineal en este caso está localizada en la parte alcohólica del poliester.

No siempre se puede hablar de poliesteres puesto que algunos esteres se usan en su forma monomérica en la composición de las resinas de laminación de baja presión. No obstante como el proceso de polimerización final con los derivados vinílicos agregados sigue una marcha similar al del conjunto formado por resinas maleicos con derivados vinílicos; Estos productos serán considerados aquí por su similitud.

Se ha considerado un gran número de ácidos en la literatura de patentes de los últimos diez años para obtener resinas de propiedad

valiosas en combinación del alcohol alílico.

Otros alcoholes no saturados no han llegado a tener importancia comercial e industrial, por tanto las resinas mencionadas están circunscriptas por los derivados del alcohol alílico.

Hay dos clases de derivados que se consideran a saber: derivados con ácidos saturados y no saturados, dibásicos ambos.

El derivado más importante con ácido saturado es el ftalato de dialilo.

El producto resultante de la esterificación es tetrafuncional si ambos restos ácidos están esterificados. Este resultado sólo se consigue en condiciones experimentales muy enérgicas.

El ftalato de dialilo es un producto originariamente inglesa que en su forma de monómero fué utilizado en el principio para ser el componente fundamental de composiciones laminables. El producto laminado que se obtiene tiene una dureza muy elevada y también resistencia de abrasión excelente. Posteriormente se demostró la necesidad de efectuar una polimerización parcial de Ester previamente a su incorporación en la composición laminable donde en conjunto con redivados vinílicos se procede a polimerizar dando un producto con ligaduras cruzadas.

Para la polimerización se usan catalizadores que ceden oxígeno tipo peróxido.

El acrilato de alilo y el met-acrilato de alilo conjuntamente con el ftalato de dialilo es usada frecuentemente para actuar como agente reticulante es decir que tiene la propiedad de favorecer la obtención de las ligaduras cruzadas en una composición de resinas poliesteres moldeable a baja presión.

Los polímeros de ftalato de dialilo exhiben una combinación poco común de propiedades deseables. Es de buena apariencia, de gran resistencia a la abrasión, además tiene dureza elevada y resistencia a los agentes químicos. El monomero es de baja volatibilidad y de punto de ignición relativamente elevada.

En composiciones de moldeo con lana de vidrio el ester mencionado conjuntamente con otros compuestos no saturados dá lugar a la polimerización sin eliminación de productos secundarios dando un producto de buenas características de resistencia por unidad de peso.

Han sido empleados con éxito en la industria del automóvil y en la construcción de aviones.

El inconveniente principal del ftalato de dialilo o de un polímero parcial en composiciones moldeables reside en el hecho que la polimerización se efectúa muy lentamente.

Mientras que una resina poliester maleica con 28 a 42% de

de monómero vinílico es capaz de polimerizarse con un catalizador de peróxido en el término de 4 a 7', la polimerización de las composiciones de dialil ftalato puede llegar a durar de 24 a 48 hs. hecho en que reside el principal inconveniente de su uso. Otro problema que se presenta es su precio relativamente alto.

Otro derivado importante es el maleato de dialilo. Se trata de un monomero de alto grado de no saturación que tiene aplicación como agente reticulante en las composiciones de moldeo.

Todos los esteres derivados del alcohol alílico son polimerizables en mayor o menor grado. Así como por ejemplo el acetato de alilo puede llegar por medio de una polimerización a un compuesto que está formado por catorce unidades simples. (5)

Para obtener poliesteres con un punto de distorción al calor extremo, se usan composiciones que contienen cianurato de trialilo. También se han hecho algunos progresos en el campo de los derivados de ácidos inorgánicos en forma de esteres alílicos.

Variando los ácidos y alcoholes en sus cantidades relativas se puede obtener un número enorme de poliesteres no saturados. La elección del ligador en cruz y la cantidad en que se utiliza en la composición será de marcada influencia en cuanto a las propiedades de los productos que se obtienen por el curado del jarabe poliester.

Varias resinas comerciales bien conocidas pertenecen a este grupo. Así por ejemplo algunos números de las selectron y thalit están formados por un alcohol no saturado polihidroxilado y un copolímero de vinilo (6).

El alcohol no saturado más importante es sin duda el alcohol alílico.

Su fabricación y producción en gran escala se debe en primer lugar al proceso (3) que se desarrolló para obtener glicerina sintética. El método consiste en la preparación de cloruro de alilo a partir del propileno y luego la hidrólisis que conduce al alcohol alílico con la consiguiente adición de dos hidróxidos para dar glicerina.

El resultado fué óptimo y el costo del producto sintético es un tercio al del obtenido por el desdoblamiento de las grasas, disponiendo de esta forma la industria de alcohol alílico de bajo precio se consideraron su uso en la formación de sus esteres y llegaron a producir resinas de significado industrial pronunciado (4).

1) Chemical Agec. 11/2/1950 A.225

2) Chem. Eng. Eng. Progress Vol. 43/Nº 6, p 280 A.W. Fairbanrn. H.A. Cheney

1) A.J. Cherniavski

3) U.S.P. 20722016 y U.S.P. patent 2318033

4) Kirk Ottmer, vol. II, 590

5) Jour. Am Chem. Soc. 67.1945.812

6) Kirk Ottmer, 1,55 Encyclopedia.

CATALIZADORES Y PROMOTORES.

La mayoría de los poliésteres no es muy estable. La influencia del aire y la alta temperatura del ambiente actúan muy desfavorablemente en este sentido. El proceso que se observa se denomina gelación y se entiende por ello la formación de un polímero que posee molécula tridimensional con ligaciones en cruz. La tendencia de gelación es mayor cuando la resina está disuelta en disolventes no saturados como por ejemplo el estireno y por consiguiente se acostumbra agregar a esta mezcla un inhibidor.

Los inhibidores son compuestos de carácter reductor pronunciados, y se los usa en cantidades que varían desde el 0,01% hasta el 0,001% o menos.

Los inhibidores más usuales son: Para-butil-catecol terciario, hidroquinona, paranitroso-dimetilanilina.

Una composición de poliésteres tratada con éstos inhibidores tiene una vida útil de tanque considerablemente más larga, que en caso óptimo puede llegar a cuatro hasta seis meses sobre todo si la temperatura ambiente es baja.

La polimerización controlada de la composición de moldeo preparada requiere el agregado de un catalizador a fin de poder obtener un sólido perfectamente curado. La existencia de las dobles ligaduras tanto en la resina como en el solvente define el tipo de polimerización de adición que tendrá lugar y para ello, en el caso de los vinílicos deben servir los iniciadores que rinden radicales libres. A este grupo pertenecen los peróxidos y los azo-derivados.

La elección de un catalizador depende de varios factores como por ejemplo: Las condiciones del curado y la temperatura de moldeo.

Los peróxidos son muy convenientes para la finalidad mencionada por ser fácil su adquisición y son fáciles de influenciar en su acción por otros compuestos llamados promotores y activadores.

El término catalizador se usa por razones históricas y se ha propuesto en la convención internacional de nomenclatura de sustituirlo por el del iniciador ya que en comportamiento no se ajusta al concepto que significa un catalizador.

El más resistente a la acción del calor es el peróxido de benzoilo y por tanto se usará éste cuando se decide obtener una polimerización a temperaturas relativamente altas. Es además un catalizador del tipo de actividad mediana.

Un tipo poco más activo es el perbenzoato-butilo-terciario que se usa cuando la composición no debe llegar a un estado infusible mientras que dure un determinado proceso de fabricación.

Los catalizadores del tipo más activo que se conocen per-

tenecen al grupo de los peróxidos de aldehidos y cetonas. Así el peróxido del metil-etil-cetona o el peróxido de la ciclo-hexanona permite efectuar polimerizaciones a la temperatura de ambiente.

Otros catalizadores de actividad son: Dicloramina T., para-toluene-sulfón-Dicloro amida, en solución de metil-cellosolve. Estos agentes causan la polimerización en 24 hs. Peróxidos minerales de plomo y del potasio etc. tienen acción similar. Su inconveniente es que son insolubles, en las resinas.

PEROXIDO DE BENZOILO

Karrer: peróxidos 66, prox de Benz. 621, Polimerización de compuestos vinílicos 96. 11° ed 1951
 $C_6H_5 - CO-O-CO - C_6H_5$

Es un compuesto cristalino muy estable, funde a 106-108°. A causa de sus propiedades oxidantes se lo usa además como desinfectante. El alcoholato de sodio reacciona con él dando benzoato de etilo y la sal sódica del ácido perbenzoico: C_6H_5COONa

Beilstein: IX-93.

Preparación: Se usan dos moles de cloruro de benzoilo con una de peróxido de sodio en una solución de 5-7% y se efectúa esa reacción a 0°. Prislenskaya v 42-1395, C 1911 I 1279.

Nemekizaleski A 27-493.

Lassar Cohn D 728 tomo II.1924.

Indica un p F; 103,5 que deberá ser un valor erróneo.

Pechmann y Vanino B 27-1511 Us pat 768561.

Utilizan para su preparación una solución al 10% de agua oxigenada comercial. Esta se mezcla enfriándolo la cantidad correspondiente de soda cáustica y cloruro de benzoilo, sacudiéndolo hasta que no se observa más el aumento de la formación del precipitado cristalino y que el olor característico del cloruro de benzoilo desaparece. El peróxido se recristaliza luego de alcohol hirviendo por medio del agregado de un poco de agua.

Se obtiene el material en prismas incoloras, den un PF: 103,5. El rendimiento es del 70% de la teoría. En forma similar se comporta el cloruro de Ftalilo.

Richter: II 245. Punto de fusión 110°. Se explota al calentarlo.

Preparación: 1) Cloruro de Benzoilo con peróxido de bario.
2) Peróxido de hidrógeno con soda cáustica y cloruro de benzoilo, 1948.

Hütte: Gatterman: 118 (Pechmann y Vanino B 27-1510) 1894. a 50 cc agua oxigenada al 10% se agrega bajo una buena refrigeración con hielo y lo mejor en un frasco con tapa esmerilada

do, sosa al 4N y cloruro de benzoilo en forma alternada, de tal modo que la solución siempre se mantenga alcalina. Cuando se han usado 30 cc de la lejía y 15 g del cloruro, el agua oxigenada está combinada. Se forman copos cristalinos con un rendimiento de 10-12 grs. y el olor del cloruro desaparece. Se lo seca en buchner, se lava con agua y se seca. Con poco alcohol en ebullición se recrystaliza en prismas incoloros. PF: 106-108 con descomposición. Se puede obtener con particular pureza dejando caer su solución concentrada en cloroformo a un volumen doble de alcohol metílico.

Julius Schwyzer: Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte. Berlín 1931, 179.

Peso molecular 244. Punto de fusión 103,5. Prismas incoloros, son poco solubles en agua en cambio si en alcohol y en aceites.

Preparación: 2 mol cloruro de benzoilo mas 1 mol peróxido de sodio, 1 mol peróxido de benzoilo más 2 NaCl.

El aparato está formado por un alambique esmaltado y cubierto que está provisto de un agitador. En ello se colocan 116 kg. de cloruro de benzoilo que previamente enfrió a 6-8° con hielo machacado. Luego se va agregando poco a poco 35 kg peróxido de sodio tan despacio que la temperatura no sobrepase nunca a los 12°. Temperaturas más altas en su preparación influyen desfavorablemente en la calidad y en el rendimiento. Después de ello se mezcla por espacio de 12 hs. mas bajo un control periódico que asegura que la masa posee una reacción alcalina. Si esto no ocurre debe agregarse un poco más de peróxido de sodio. Después de las 12 hs. de agitación se succiona el peróxido de benzoilo separado, se lava con agua luego con soda al 10% y luego otra vez con agua hasta que la reacción del mismo sea neutra. El secado final se efectúa a 20-25°. El rendimiento es de 88-90% de la teoría.

Aplicación: Blanqueador muy usado para aceites y grasas.

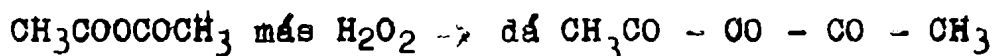
BENZOIL-acetyl-peróxido

PF; 38°. Acción del aire. Una mezcla de benzaldehido con anhídrido acético en el aire da lugar a su formación.

(Richter: 224.9a. Ed. Organische Chemie)

Peróxido de Diacetilo

Acción general del peróxido de bario o del agua oxigenada en medio cetero sobre los anhídridos de los ácidos carboxílicos, lleva a la formación de peróxido de diacilos.



En forma similar se forman los de butírico y otros superiores. Los peróxidos de diacilos son sustancias oxidantes, funde a 27°. Es explosivo, se descompone bajo la acción de los rayos ultravioleta dando CO₂, estano, y pequeñas cantidades de etileno y metano.

Por agua se hidroliza y dá el perácido correspondiente: ácido peracético, CH₃CO - OOH.

(Karrer: 272. 11a Ed.)

Acido perbutírico: CH₃CH₂CH₂CO - OOH PF: -10,5°.

Se lo prepara con peróxido de dibutirilo.

Peróxido de diacetilo. Preparación:

Métodos: 1) el mencionado. Se caliente cloruro o anhídridos en solución eterea con peróxido de bario.

2) Cloruro de benzoilo con Na₂O₂.8H₂O a 0°C.

3) Anhídrido acético con agua oxigenada pura.

Pogg. Annalen; 121.382.

B; 33,1043

A; 298,288

PF; 30° PE; 63°. Tiene un olor similar al ozono, es insoluble en agua pero fácilmente en alcohol y en eter. Es muy inestable. Actúa como oxidante y se descompone por la luz. Explota al calentar. Hidrólisis.

(Richter I.304 10 ed.)

Propionil peróxido Peróxido de propionilo.

(C₃H₅O₂) O₂ Líquido. Se forma de anhídrido propiónico y peróxido de bario.

(c/1903.I 958)

Acción de los catalizadores:

El peróxido de benzoilo siendo sólido se disuelve lentamente en el jarabe resinoso, razón por la cual se lo diluye previamente en un poco de estireno.

Hay un gran número de catalizadores que ya vienen preparados, para ser aplicados en el proceso de moldeo de poliesteres. En general se trata de soluciones y/o suspensiones de varios grados de dispersión que en el comercio se obtiene bajo marcas registradas.

Los más conocidos son los siguientes:

Productos de la fábrica Lucidol Co. NY.

- 1) Luperco ATC. es una pasta de 50% peróxido de Benzoilo con 50% de fosfato de tricresilo. Generalmente se usa desde 2% para abajo hasta 0,05%. Tiene la propiedad de disolverse o en algunos casos a dispersarse fácilmente en los jarabes.
- 2) Lupercol DIM. Es un peróxido de metil-etil-cetona, peróxido con 40% de ftalato de dimetilo. Para polimerizaciones en baja temperatura.
- 3) Luperco JdB. Peróxido de ciclohexanona con 50% ftalato de dibutil. Otro catalizador de baja temperatura.

Becco Sale Co. NY.

- 4) Organic peroxid FL

Collier CO, L.A. (Unión Oil of Calif.)

- 5) Uniperox 60, es un catalizador líquido muy conveniente para jarabes. Se disuelve en todos los tipos. Es un C-7 hidroperóxido 70% en solv. inerte.


De la Unión Bay State Chem. Co.

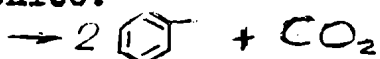
- 6) 1-Hidrociclohexil hidroperoxid-1; se recomienda para resinas de color cristal delicadas. Ej.: Marco resin MR-26C.
- 7) Perbenzoato de butilo terciario 100% contenido de oxígeno 9,0% hasta 8,5%.
- 8) Butil hidro-peróxido terciario 60% activo. Contiene 10,6% ox. act.
Lucidol CO.
- 9) Peróxido de lauroilo Marca ALPEROX C. 100% técnico. Contiene 3,75% Oxígeno.
- 10) Lucidol, Peróxido de benzoilo 96%. 6,3% oxígeno activo
- 11) Buffalo Electro Chem. Co.
Acetil peroxid. 30% en ftalato de dimetilo, contiene 4% de oxígeno activo.
- 12) Luperco ATC. oxígeno activo 3,3%.

ACCION DE CATALIZADORES.

Los catalizadores o mejor llamados iniciadores de polimerización actúan por un mecanismo de radicales libres que intervienen en la polimerización por adición.

El peróxido de benzoilo se admite que se descompone por medio de dos mecanismo diferentes:

- a) Dando dos radicales libres con el oxígeno activado. 
- b) Dos radicales fenilo activados más una molécula de anhídrido carbónico.



Estos radicales atacan a la doble ligadura vinílica dando lugar a la formación de un dímero activado. Este dímero formado es el que sigue creciendo hasta el momento que por colisión de dos moléculas igualmente activadas se desactivan. También se desactivan por choque con moléculas inertes como solvente etc.

EL PROCESO DE POLIMERIZACIÓN - CONDICIONES.

Los factores interdependientes que determinan un curado óptimo de una resina poliéster no saturada para laminación a baja presión son los siguientes:

Velocidad de polimerización deseada
Dimensiones de la pieza terminada
Dureza y propiedades físicas del producto a obtener.

Estos factores determinan tanto la cantidad de catalizadores que deberá utilizarse como el tipo de promotor, y la temperatura de la polimerización.

Los límites del catalizador utilizados en la práctica se encuentran dentro de los 0,05 a 5% referidos como peróxido de benzoilo. Este último suele definirse por la cantidad de oxígeno activo que contiene.

Como la reacción de polimerización es exotérmica en todos los casos, se comprende que para obtener vaciados pesados o piezas de laminación de gran espesor se deberá utilizar una concentración pequeña de catalizador para evitar el sobrecalentamiento en el interior de la masa de la resina con la consiguiente formación de burbujas, partes quemadas, descompuestas que en casos extremos pueden llegar a una explosión.

Hay muchas aplicaciones sobre todo en los trabajos de recubrimiento en que es deseable que una composición resinosa tenga una viscosidad alta para obtener adhesión apropiada, espesor suficiente de película, y un desplazamiento mínimo por flujo. Estos jarabes viscosos tienen el inconveniente de que penetran lentamente en el material de soporte o relleno y dan una dispersión defectuosa del catalizador. También es difícil en ellos la eliminación de las burbujas de aire.

Se puede sobrepasar estos inconvenientes por un método que consiste en la gelación previa de un jarabe de penetración rápida. Se prepara un jarabe de poca viscosidad, se le agrega un promotor y se hace la impregnación. Esta composición sufre un proceso de gelación a temperatura ambiente. Así se obtendrá una estructura suficientemente rígida como para ser manipulada y su polimerización final

podrá efectuarse en formas apropiadas.

La acción de los promotores es muy variada y en algunos casos se consigue una combinación de promotor y catalizador de tal suerte que una vez terminado el proceso de gelación la reacción no se detiene sino sigue hasta formarse una molécula de ligaduras en cruz completamente curada. Estos a menuda reciben la denominación de activador en lugar del promotor antes usado.

PROMOTORES - ACELERADORES - ACTIVADORES.

La definición exacta de ~~estós~~ términos es muy reciente. Hicks en su libro del año 1947 desconoce aún la existencia de ellos.

Se denomina generalmente como acelerador a las sales de cobalto de ácidos orgánicos.

Para preparar maleato de cobalto se procede en la forma siguiente:

A una solución de 0,1 mol cloruro de cobalto puro (23,8grs. de sal en 100 grs. de agua hirviente) se agrega 110 ml. de solución de 2 mol hidroxido de sodio. Se calienta removiendo hasta que se forma un precipitado de color rosa uniforme, que se filtra, se lava, luego se suspende en 25 ml. de agua y se le agregan 20 grs. de anhídrido maleico (aprox. 0,2 mol).

Se obtiene un precipitado cristalino de color rosa por el calentamiento de la mezcla hasta ebullición. Después del filtrado, lavado y secado se obtiene 33 gs. del producto.

La sal preparada es soluble en el agua, metanol, *n*-metoxi, *b*-etoxi y butoxi etanoles, también en etilén glicol.

El derivado más usado de las sales de cobalto es el nafenato tan conocido en la industria de los barnices. Se usa además los octoatos y hexoatos de cobalto. Cuando se trata de combinar con los peróxidos de cetonas dan un curado rápido a la temperatura del ambiente y tienden a reducir la pegajosidad del producto terminado.

Las soluciones de sales de cobalto en el comercio contienen generalmente el 6% de cobalto metálico. Las concentraciones usuales para la polimerización son del orden de 30 partes por millón sobre la resina como mínimo y con la limitación de 300 pp/millón como máximo puesto que encima de este valor no aumento su efecto. El cobalto tiene la tendencia de teñir el polímero pero en las concentraciones mencionadas es difícil de diferenciar algún efecto en este sentido.

Los promotores usados en combinación con el peróxido de benzoilo son del tipo de dialkileril-amina terciaria, tales como la aril

dietil-anilina, etc. Los tioalcoholes alifáticos como el mercaptano de laurilo, etc.

El primero es de acción rápida pero tiene la tendencia de colorear el material. El segundo actúa más lentamente pero produce una resina incolora. Las concentraciones son del orden del 0,05% a 0,5% de sustancias químicas. Debe mencionarse que la mayoría de los promotores y activadores solo poseen un límite estrecho y definido margen de concentraciones en relación de cada resina en particular.

En cima o debajo de dichas concentraciones la acción promotora o activadora se reduce considerablemente.

Se han hecho ensayos con hidroquinona viendo la inhibición total de la polimerización con concentraciones superiores a las antes mencionadas.

Los catalizadores nunca deben mezclarse con los promotores directamente ya que los primeros son oxidantes y los últimos reductores enérgicos cuya mezcla podría originar una explosión.

Generalmente el promotor se mezcla con la resina directamente agregándole luego el catalizador. En otro procedimiento se prefiere dividir la resina en dos partes disolviendo en cada una de ellas los factores en cuestión y mezclando las partes inmediatamente antes de su uso.

"La vida en tanque" de una resina catalizada y promovida debe estar de acuerdo con los procesos de fabricación.

PREPARACION DE CURVAS EXOTERMICAS DE POLIMERIZACION.

Una mezcla resinosa sometida a la acción de los factores iniciadores y reguladores de su polimerización dá lugar a la formación de una cantidad de calor definido que es función de su constitución interna y que se mide por medio de una termocupla y un termógrafo.

La temperatura que se obtendrá en el interior de la masa será función de la velocidad de polimerización, de la velocidad de conducción de calor y de la pérdida de calor por radiación.

Estas curvas son usadas sistemáticamente por los fabricantes de las resinas para definir la actividad de sus productos. Hay dos tipos de curvas, uno de pico elevado y otro de inclinación menos pronunciada correspondiente cada uno a los tipos de resina rápida y lenta.

El procedimiento de ensayo es el utilizado por la Soc. of Plastic Industry.

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE LAS CURVAS.

A 50 grs. de resina agrégase 2 grs. Luperco ATC. Después

de estacionar 1 hora la mezcla se coloca en un tubo de ensayo de 19mm o/y de 150 mm. de largo, y el bulbo de 3,5 mm de diámetro de una termocupla registrador de gran rapidez y acuracia se colocan en el centro de la masa. Inmediatamente se sumerge el tubo de ensayo en un baño de 100° o mas o menos 0,1° (baño maría). Del diagrama trazado por el instrumento se obtienen tres valores característicos a saber: el tiempo de gelación definido como el intervalo de tiempo transcurrido entre las temperaturas de 150°F y 190°F, el pico de temperatura exotérmica, y el tiempo de curación que es el que transcurre entre alcanzar el pico de temperatura a partir de los 150°F.

EVOLUCION MODERNA DE LAS RESINAS NO SATURADAS.

La tendencia actual de elaborar nuevas esteres se dirige hacia dos direcciones a saber:

- 1) A formar composiciones rígidas para el moldeo de laminación a baja presión en combinación con lana de vidrios y aprestos especialmente desarrollados para servir de ligaduras entre las dos sustancias, cuyo fundamento se reduce al desarrollo de resinas y solventes no saturados más rápidos, más rígidos y más resistentes.
- 2) La otra línea de evolución tienda a obtener productos de carácter microcristalinos donde la parte preponderante de los ácidos que intervienen el polímero lineal es de carácter saturado como por ejemplo el tereftálico y el isoftálico, dando como resultado a polímeros de gran tenacidad aplicable al campo de los filamentos sintéticos.

Ejemplos modernos de poliésteres no saturados en composición moldeable:

Se obtiene un material nuevo con el tratamiento de un alcohol alifático dihidroxílico con mono-oxalato de alilo o con el cloruro de ácido correspondiente. El radical alilo puede ser sustituido por otros radicales no saturados como el 2-cloro-alilo o bien el metililo.

También puede ser obtenido una resina utilizando por lo menos dos moles de alil-mo-oxalato o cloruro de ácido o también una molécula de anhídrido por cada molécula de alcohol, en condiciones tales que permiten remover el agua o el ácido clorhídrico formado rápidamente.

El etilen-bis-alil-oxalato preparado por ese método tiene un punto de fusión de 43,5° y un PE de 186°C. para la presión de un milímetro.

La polimerización se efectúa en presencia de 5% de peróxido de benzoilo y por medio de calentamiento a 70°C. por espacio de 15 hs. dando un material dura e incoloro. El material formado permite la post

formación a 100° y tiene la propiedad notable de ser mojado por el agua. Se han preparado resinas no saturadas a base de ácido alfa-beta dicarboxílico en combinación con un alcohol totalmente polimerizado (2)

Otro producto más complejo es el que se obtiene haciendo reaccionar un ácido alfa-beta-dicarboxílico no saturado en alfa con un alcohol polihidroxiílico conjuntamente con un ácido aromático o alifático no saturado y un ester polialfílico de un ácido alifático policarboxílico. (3)

La polimerización de los esteres mencionados y en especial de los formados por ácidos alfaolefínicos dicarboxílicos con un alcohol dihidroxílico conjuntamente con un monómero etilénico se efectúa con el uso de los catalizadores comunes usando como promotor para la misma 0,01 a 0,5 partes en peso de catalizador usado de hidracina o algún derivado de sustitución de lamisma con radical de hidrocarburo aromático. Esta práctica aumenta la velocidad de polimerización de las mezclas de monómeros líquidos en gestión. (4)

- 1) Unsaturated oxalates, J.W.C. Crawford y J.H.Mackereth
Brit 581, 251
- 2) U.S. Rubber Pat. Sol. Oct. 14. 1947
- 3) General Electric Pat. Sol. Oct. 14 1947
- 4) Controlling Polimerization of etc. by R.Hoover y R.M.
Pauls en. US 2429060.

INTERPOLIMEROS.

Se denomina bajo esta expresión a una molécula compleja formada por monómeros de tipo variado pero que contiene ligaduras etilénicas y que por un proceso de polimerización parcial han llegado a un estado más o menos viscoso.

Este producto tiene la propiedad de poder ser polimerizado debido a los restos de ligaduras etilénicas que todavía existen en su estructura. Por medio de agregado posterior de catalizadores puede ser moldeado y sirve de este modo para el moldeado o laminación a baja presión.

Se obtiene un interpolímero por ejemplo a partir del estireno con acrilato de alilo en la presencia de alcohol alílico, la reacción puede ser llevado a cabo usando un catalizador de peróxido. Se usa preferentemente peróxido de benzoilo calentando suavemente a la mezcla en ausencia de todo solvente que no fuera los monómeros reactivos en gestión.

De esta forma se obtiene verdaderos interolímeros de carácter ternario que son solubles en la mayoría de los solventes orgánicos y que reservan aún suficiente falta de saturación como para ser apto

para una polimerización posterior.

Si eso no fuese posible se acostumbra agregar un monómero copolimerizable capaz de formar con el interpolímero antes mencionado una resina insoluble e infusible.

En el proceso mencionado pueden usarse estírol o en su defecto parametil estírol y paracloroestírol en combinación con acrilato de alilo, metacrilato de alilo, y metxorilato de metalilo. El papel del alcohol alílico como 3er componente del complejo puede ser transferido al alcohol 2-cloroalilo, al alcohol metalilo y al 2-etil-alilo. La preparación se efectúa calentando la mezcla de los monómeros de 60 a 90° por espacio que varía desde 4 a 96 hs. utilizando peróxido de benzoilo.

El uso del peróxido mencionado se debe a la propiedad de descomponerse en el intervalo de temperatura mencionada. Se acostumbra indicar a la temperatura de 80° como límite superior de su utilidad puesto que a esta temperatura pierde la mayoría del contenido de su oxígeno activo.

El polímero que se obtiene se separa de los monómeros que no han entrado en combinación vertiendo el producto de la reacción en bencina. El precipitado obtenido después de su separación se usa como tal o sinó con el agregado de algún monómero polimerizable.

Los siguientes monómeros:

- 1) Adipato de dialilo
- 2) Acrilato de dialilo
- 3) Metacrilato de dialilo
- 4) Isobutil-acrilato
- 5) Acrilato de tetra-hidrofurfurilo, son todos solventes muy apropiados para formar productos flexibles y resistentes.

La solución preparada con metacrilato de metilo que contiene peróxido de benzoilo se presta particularmente para la preparación de vaciados y laminados.

Esteres de alcoholes polihidroxílicos con ácidos no saturados y saturados son también aptos a la interpolimerización si los antes mencionados son policarbocílicos. El proceso es muy similar al anterior y da por resultado a un interpolímero apto para el moldeado laminado o vaciado a baja presión. (2)

1) Interpolymers of Styrene an allylic acrylate and allylic alcohol
Brit. 590.035

2) Interpolimerizations F.D'Alelio US 2427788.

Otro grupo de interpolímeros se obtiene utilizando como compuesto fundamental al alcohol metálico es decir el metil-2-propenol con 1 o más de compuestos vinílicos.

La fórmula general de estos vinílicos es de CH_2-CXY . En esta fórmula general X puede ser un radical nitrilo o carboxilo o bien un carboxilo esterificado. En la misma forma Y podrá ser hidrógeno, metilo, etilo, o acetilo esterificado.

Un ejemplo de arriba mencionado sería: La combinación del alcohol metálico, con itaconato de dialilo o bien con metacrilato de metilo. El oxhidrilo libre que resulte en la molécula del interpolímero obtenido por una polimerización controlada y en condiciones moderadas por la acción del peróxido de benzoilo, puede entrar en reacción para dar ligaduras en cruz.

Para la misma finalidad servirán los ácidos dibásicos, sus anhídridos o sus cloruros tanto como los di-isocianatos. Cuanto mayor es la cantidad del alcohol metílico en el interpolímero mayor es el punto de ablandamiento de la resina obtenida.

1) Improvements in interpolimers of methallyl alcohol
U.S. Rubber Brit 590373.

INHIBICION DE POLIMERIZACION.

Ya se han visto los inhibidores y sus efectos en el capítulo de catalizadores y polimerización. Recopilando lo antes dicho diremos; son materiales de carácter reductor pronunciado los cuales usados en pequeña concentración impiden o retrasan la polimerización por adición de las resinas o monómeros que tengan ligaduras vinílicas.

Los mas usuales son: Para-butil-catecol-terciario, para-nitroso-dimetil anilina y hidroquinona.

Es notable el efecto inhibitor que tiene el cobre o bronce metálico actuando en el proceso de la esterificación de modo de evitar la polimerización de adición. El descubierto por Kropa E.I. US Pat. 2249768 - 1941, 22/9. dicho metal se usa extensamente cuando se prepara un poliéster no saturado. El mismo autor no da explicación sobre el mecanismo a que es debido el efecto inhibitor del cobre.

Accidentalmente hemos descubierto en el curso de nuestro trabajo experimental que el cobre o el bronce a temperaturas moderadas en presencia de estireno monómero durante más de 48 hs, tiene la propiedad de formar un compuesto de color verde que es insoluble en el monómero mencionado.

Es precisamente el precipitado antes mencionado que aun por medio de su escasa solubilidad tiene el efecto inhibitor sobre la polimerización de estireno monómero. Tenemos razones para suponer que se trata de un compuesto de adición de cobre sobre las dobles ligaduras del estireno.

RELACIONES MATEMATICAS EN LA FORMACION DE POLIESTERES

La preparación de poliesteres se basa generalmente en el uso de ácidos en forma de sus anhídridos en combinación con glicoles.

Por consiguiente en la primera fase de la reacción se obtiene una esterificación al 50% es decir un ester que tiene una función ácida y una función alcohólica. Esta fase de la reacción generalmente se verifica entre la temperatura inicial y la alcanzada en el momento cuando destila la primera gota de agua.-

Se define como índice de ácido al número de miligramos de hidróxido de potasio necesario para neutralizar un gramo de sustancia.

El índice de saponificación se define en la misma manera como número de miligramos utilizados para la saponificación total de un ester.- En el primer caso se efectúa una titulación con hidróxido de sodio o de potasio de 0,1 a 0,5N, en el segundo se hierve a reflujo la muestra de resina con un exceso de hidróxido de potasio normal en solución alcohólica-eter al 50% retitulando la mezcla con ácido clorhídrico 0,5N retitulando con hidróxido de sodio 0,5N hasta la aparición de color con fenolftaleína.-

$$\text{Ind. (S)} = a \text{ Ind. (a)} + \text{Ind. (ester)}$$

$$I_a = \frac{v \cdot N \cdot 56,1}{p} \quad \begin{array}{l} v = \text{vol. titulado} \\ N = \text{normalidad} \\ p = \text{muestra} \end{array}$$

El estado de equilibrio de la esterificación se expresa por medio de la ley de acción de masas, y para completar la reacción generalmente se elimina un producto volátil que es el agua.- Otro método de completar la reacción es utilizar un exceso de un reactante lo suficientemente volátil como para poder ser eliminado posteriormente por medio de una destilación. En el caso por ejemplo de utilizar tres partes de un alcohol volátil en relación a un ácido se puede llegar a un rendimiento igual al 90%.-

$$K_C = \frac{C_{\text{ester}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{AC}} \cdot C_{\text{APC}}} \quad \left. \begin{array}{l} C_{\text{AP}} = 3 \\ C_{\text{AC}} = 1 \end{array} \right\} \quad \left. \begin{array}{l} x^2 \\ (1-x)(3-x) \end{array} \right\} \quad \begin{array}{l} z(1-x) = x \\ z = 0,1 \quad z = 0,3 \\ x = 86\% \quad x = 78\% \end{array}$$

etc.

Para la determinación del grado de polimerización se han propuesto varias fórmulas: La más sencilla y que aparece desde primera intención como corolario de la definición del número de ácidos, es la indicada por J. Rust (1) y para definir el número de unidades condensadas referidas al polímero de maleato de dietilen-glicol es la siguiente:

$$\text{Mol} = \frac{56,1 \cdot 10^3}{I_a}, \text{ según Carother} = M = \frac{56,1 \cdot 10^3}{I_a} \quad v = \text{basicidad}$$

$$N^{\circ} = V = 312,1 / I_a - 0,0968 \quad (\text{para mol. dietglicol})$$

$$I_a = 378,9 \frac{P_o - P}{M_o - P} - 3110 \frac{V_{ho}}{M_o - P}$$

$P_o =$ peso m.anh.ftálico
 $P =$ " pérdida
 $M_o =$ " total reactivos
 $M =$ " pérdida "

Fórmula recomendada para calcular el índice de ácido de una resina ftálica-glicerol.

El grado de racción define Carothers con la funcionabilidad: s y el grado de plimerización: x

$$p = \frac{2}{t} \left(1 - \frac{1}{x}\right) \quad \begin{array}{l} p = \% \text{ de polimerización alcanzado} \\ x = x_o \text{ tot.mol/N}^\circ \text{ mol polim. al tiempo } t \end{array}$$

La relación de la temperatura con el número de ácido y el tiempo:

Se ha observado que a distintas temperaturas las poliesterificaciones llegan a un número de ácido similar. La diferencia entre los procesos reside en el tiempo de la esterificación que es función de la temperatura. Se trata de una función potencial del orden de duplicar la velocidad por cada 10° C. de aumento de temperatura.

La velocidad de reacción en el proceso de condensación es de 3^{er} orden. Habiendo un catalizador de concentración (A) presente se obtiene una reacción de 2do. orden según la fórmula de los

$$-\frac{dc}{dt} = k (A) c^2$$

La formación de las resinas modificadas con ácidos grasos queda definida en la ley en la cual el logaritmo de la viscosidad es una función lineal del tiempo.-

$$\log \eta = mt + b \quad m = \text{tg } x$$

tiempo

Para la determinación del peso molecular, se usan métodos viscocimétricos el más usual es la determinación por medio del aparato de Ostwald. Se determina la viscosidad intrínseca:

$$\eta_{sp} = \ln \left(\frac{t}{t_o}\right) / C \quad C = g/100 \text{ cc.} \quad C = 0,6 - 1\%$$

Experimentos previos y de orientación.

De acuerdo a las previsiones de Kienle no se podrá obtener un polimero lineal utilizando un ácido de funcionalidad dos y un alcohol de funcionalidad 1.- El caso sería por ejemplo el ácido tartárico combinado con el alcohol butílico.

No obstante si se trata del ácido maleico y de un alcohol monovalente era de suponer que se formará un polimero debido a las funcionalidades potenciales de ambos productos. En el caso del ácido maleico dos potenciales y en el alcohol dos más.

A pesar de estas previsiones no se ha podido preparar resinas polimeros en las experiencias siguientes;

EXPERIMENTO N° 31155

Anhidrido maleico 23 grs.

Alcohol octílico normal 30 grs.

Catalizador: ácido toluene sulfónico 0,09 grs.

Se calentó la mezcla mencionada utilizando el tipo de proceso de fusión sin poder obtener una resina.

El alcohol octílico normal era el subproducto de la obtención del ácido cebáico. Este proceso consistió en la pirólisis catalítica del aceite de ricino en medio fuertemente alcalino, utilizando hidróxido de potasio a temperaturas cercanas a 220° y por la aplicación de vacío de 160mm de hg.

La relación molar de la resina ensayada fué de 0,234 moles de ácido a 0,256 de alcohol.

EXPERIMENTO N° 51155

Anhidrido maleico 22 g.

Alcohol oleico 40 g.

La reacción se hizo en forma similar a la anterior utilizando 0,09 de ácido toluene sulfónico y obteniendo un producto de color oscuro con la mayor parte del ácido sin combinar. La relación molar en este caso era de 0,223 moles a 0,146.

En dos experiencias siguientes se ensayaron combinaciones de glicerina y alcohol octílico por una parte sin conseguir a obtener una resina uniforme. El inconveniente principal se deberá a la diferencia en las velocidades de esterificación que tiene cada uno de los alcoholes mencionados con respecto al ácido maleico.

PREPARACION DEL ACIDO PARATOLUENE SULFONICO

El aparato utilizado consistió en balón pirex de 1.000 cm³ provisto de tubo de stark 25 cm³ y un refrigerante Liebig de 600mm.

Se utilizaron 80cc de ácido sulfúrico puro de: 1,836/40 y 400cc de toluene de nitración (método: Gattermann 177.) La reacción dura cinco horas y se forman 36cc de agua. La mezcla resultante agregada con 25cc de agua se solidifica, y el hidrato de paratoluene sulfónico se prensa entre placas de bizcocho para separar los toluenos y del derivado orto.

La reacción es muy delicada puesto que es fácil que se condense alguna gotita de agua en la parte ascendente del tubo stark y si esto ocurre al volver a caerse en la mezcla reactiva ocasiona una pequeña explosión. Por la purificación se disolvió en dos ocasiones repetidas en tolueno caliente y el producto puro se cristaliza al enfriarse la solución. Este se separa por filtración al vacío.

PREPARACION DE ALCOHOL ALILICO

El método utilizado es el recomendado por Karrer utilizando 80 ml. de glicerina pura con 90 grs. de ácido oxálico. Como en las experiencias previas los rendimientos obtenidos eran muy bajos se ha ensayado el agregado de 1 g. de ácido toluene sulfónico. El resultado de la descomposición del Ester oxálico de la glicerina tendría que ser "en buen rendimiento" alcohol alílico, pero sólo se obtuvo gran cantidad de ácido fórmico y parte de acroleína. Estos productos fueron determinados por destilación fraccionada del líquido obtenido en la descomposición.

PREPARACION DE CATALIZADORES

Peróxido de Benzoilo N° 61058

Se usó una licuadora del tamaño normal con tapa de polietileno habiendo dispuesto una aislación de 2 cms. de espesor alrededor del vaso. Reactivos:

Cloruro de Benzoilo 140 gs.

Peróxido de sodio 78 gs.

Se coloca hielo machacado en la licuadora y se le agrega el cloruro de benzoilo. Se pone a mezclar a baja velocidad y luego se va agregando poco a poco el peróxido. Se cuida de mantener la temperatura inferior a 8°C. La experiencia se inició con 200 gs. de hielo y 200 de agua. Durante la reacción se va agregando hielo llegando al final a la cantidad de 2 ks. El precipitado se lava con agua fría obteniendo 86,2 gs.

CATALIZADOR N° 221158

Consiste en una suspensión del peróxido de benzoilo en fosfato de tricresilo en la proporción de 40 y 60% respectivamente.

PREPARACION DE FTALATO DE DIALILO N° 161258

El método y el aparato era de tipo STARK y DEAN, habiendo obtenido los siguientes valores de separación de agua 20': 2,5ml - 30': 4ml - 40': 5ml - 50': 6ml - 1 hora: 7,1 ml - 10': 9ml - 20': 9ml - 30': 10,9ml - 40': 12,5ml - 50': 13,7ml - 2 horas: 15,3ml .- Se interrumpe la destilación iniciando nuevamente con 13,5ml, 10': 16,8ml - 20': 18,8ml - 40': 20,8ml - 50': 21,3ml.- Se descarga el agua y se sigue: 3 horas: 0,2ml - 3h10': 0,35ml - 20': 0,6ml - 30': 0,7ml - 40': 0,85ml - 4 horas: 0,95ml - 4h20': 1,1ml -- La cantidad total de agua extraída fué de 25 ml. Se obtuvieron 337ml de solución de resina con una densidad de 0,93 g/ml determinado sin tomar en cuenta la corrección de la temperatura ambiente. La destilación del producto se inicia a 112°C. y después de destilados 6ml. la temperatura es de 117°C. para 34ml. es de 155°C. A 190°C se obtienen 37 ml. de destilado.

PREPARACION DEL MALEATO DE DIBUTILO N° 271258

Se utilizaron en un método idéntico al anterior:

Tolueno 200 grs.

Butanol normal 150 grs.

Anhidrido maleico 100 grs.

Acido P-Tolueno sulfónico 0,7 grs.

Sobre 0,5 grs.

La cantidad total de agua extraída fue de 19cc. La solución de la resina debe 400ml. Se destilaron 100 grs. de la solución entre las temperaturas 142°C y 161°C obteniendo 41,3ml de destilados que corresponde a una pérdida de 22% referido al valor teórico de 53grs. La cantidad de maleato de dibutilo: 61,35 grs. La determinación de densidad de la solución dió 0,942 gr/ml.

PREPARACION DE MALEATO DE GLICERILO N° 8159

Aparato y método STARK y DEAN. Se utilizaron:

Anhidrido maleico 100 grs.

Glicerol 30° B 69 grs.

Tolueno 200 grs.

Acido sulfórico 1 g.

Cobre 0,5 grs.

Al cabo de una hora después de destilar 11,8ml. de agua el contenido del balón se polimerizó, como consecuencia de la gran reactividad de la resina expresada por su funcionalidad elevada de 3 y 4 correspondiente a c/u de sus ingredientes.

PREPARACION DE FTALATO DE DIALILO N° 161258

En la preparación arriba mencionada se ha utilizado la siguiente mezcla reactiva:

Anhidrido ftálico 74 grs.
Alcohol alílico 87 grs.
Tolueno 250 ml
Acido Tolueno sulfónico 0,9 gs.
Limaduras de cobre 0,5 gs.

PREPARACION DE MALEATO DE DIALILO N° 12159

Anhidrido maleico 88 gs.
Tolueno 160 gs.
Alcohol alílico 70 gs.
Acido sulfúrico concentrado 0,5 gs.
Cobre Limaduras 0,5 gs.

El método usual de esterificación dió en total 21 cm³ de agua extraída.

La marcha de la esterificación era la siguiente:

30': 0,0ml - 40': 9,2ml - 50': 12,4ml - 1 hora: 12,4ml -
10': 15,5ml - 20': 17,1ml - 30': 18,0ml - 40': 18,6ml - 50': 19ml -
2 horas: 19,3ml - 10': 19,7ml - 20': 19,85ml - 30': 20,1ml - 40': 20,2ml
50': 20,3ml - 3 horas: 20,35ml - 10': 20,4ml - 20': 20,4ml - etc.

El total de la solución obtenida: 250ml.

Se destilaron 100 gs. de solución cuya densidad por el método de picnómetro daba 0,95 g/cm³. El total del solvente destilado fué de 54ml en comparación con el teórico de 69,5ml. La pérdida de solvente era de 17% y la destilación se efectuó entre los límites de 125 y 182°C.

PREPARACION DEL MALEATO DE GLICERILO Y BUTILO N° 23159

Anhidrido maleico 110 gs.
Glicerina 30°B 35 gs.
Butanol 75 cm³
Tolueno 150 cm³
Cobre Limaduras 0,5 gs.
Acido sulfúrico concentrado 1 g.

Método de Stark-Dean, cuya marcha era la siguiente:

52': 0,0ml - 1 hora 2': 5,1ml - 12': 10,4ml - 22': 14,7ml - 32': 17,3ml
42': 19,0ml - 52': 20,1ml - 2h2': 20,0ml - 12': 21,5ml - 22': 22,0ml -
32': 22,25ml - 42': 22,5ml - 52': 22,7ml - 3h2': 22,85ml - 12': 22,95ml
22': 23ml -. El total del agua destilada era de 23,8ml.

Se obtuvieron 248 ml de solución de resina.

Por la destilación de 100 gs. de solución de resina entre las temperaturas 117 y 181° se obtuvo 42,5 gs. de solvente.

Se observa en todas las preparaciones de resinas poliésteres efectuadas por el método de Stark-Dean una retención muy marcada del solvente empleado. Este solvente a presión atmosférica permanece en una proporción de 17 a 2% ligada tan íntimamente con la resina que a temperaturas menores de 180° resulta imposible su eliminación. A la temperatura superior a 180°C se observa invariablemente una polimerización de la resina. Esta polimerización a veces va acompañada por vapores blancos debidos a la sublimación de anhídrido maleico.

PREPARACION DE ESTIROL MONOMERO

Se destilaron 3 fracciones, la primera (cabeza) hasta 133°, la segunda (estirol monómero) entre 143 y 160°C y el residuo (cola) mayor de 160°C. Se prepararon 750 cm³ de estirol. El estirol bruto provino por la despolimerización térmica a 260°C y en vacío de 160mm de mercurio efectuados anteriormente. El aparato consistió en una retorta de aluminio de 6 lts. de volumen con brida de hierro y tapa de hierro de chapa 3/16" aislado exteriormente con amiante en polvo amasado con agua y óxido de magnesio en un espesor de 2 cm. La tapa llevaba boca de carga de 2" y caño de desprendimiento de 1/4", todos con rosca gas. La calefacción eléctrica abarcaba todo el fondo de la retorta que después de haber sido puesto en marcha y bajo la acción del vacío tomó la forma curva cóncava. Este accidente resultó posteriormente una disposición excelente para efectuar tales despolimerizaciones (el mismo aparato se usó para preparar más de 20 Kgs. de metacrilato de metilo-monómero) puesto que el polímero fundido al descomponerse en el aparato tiende a formar burbujas de espuma y el fondo concavo con su temperatura desigual en su extensión originó un flujo de material desde la parte central hacia afuera resultando la rotura de las burbujas y una renovación de los materiales de diversos pesos moleculares sobre la superficie caliente.

ENSAYO DE POLIMERIZACION DE RESINA N° 2259

Se colocan 10 cm³ de resina en cada tubo de ensayo y se le agregan 0,2 cm³ de solución de peróxido de benzilo de nuestra preparación en fosfato de tricresilo al 40% en peso.

La disolución del catalizador en las resinas es casi instantánea salvo en el caso del maleato de butil glicerilo en el cual se disuelve lentamente.

POLIMERIZACION DE ESTIROL N° 2259/2

Se calienta al baño maría 100 gs de la fracción estírol número entre 143 y 160°C, con 0,24cm³ de la solución de peróxido de benzoilo en fosfato de tricresilo. El resultado en 8 horas de calentamiento: Se obtiene un polímero casi duro cuya determinación de peso molecular por el método de viscosímetro de Ostwald daba un valor cercano al 45.000. El presente experimento era de carácter de orientación puesto que la rectificación del estírol empleado era incompleta y tenía cantidad apreciable de etil benceno.

PREPARACION DE MALEATO DE AMIL GLICERILO N° 14259

En un aparato que consistió en un balón de 750 cm³ de un tubo Stark-Dean y refrigerante de reflujo. Se preparó la siguiente resina:

Anhidrido maleico 98 gs.
alcohol amílico 88 gs.
Glicerina 35 gs.
Acido sulfúrico 1 g
Tolueno 250 cm³
Trozos de alambre de cobre 1 g

El método consistió en la extracción del agua, neutralización con bicarbonato de sodio y la destilación del tolueno.

PREPARACION DEL MALEATO DE AMIL GLICERILO N° 14259/2

La fórmula es idéntica a la anterior pero se ha utilizado 0,1g de ácido sulfúrico concentrado en lugar de 1g. como anteriormente; la cantidad de agua que se desprende es como sigue:

42': 0ml - 52': 10,5ml 1h2': 14,5ml - 1h12': 19,4ml -
1h22': 22,6ml - 1h32': 25,2ml - 42': 1,2ml - 52': 1,9ml - 2h2':
2,45ml - 12': 2,7ml - 22': 3,1ml - 32': 3,3ml - 42': 3,5ml - 52':
3,6ml -, que luego no cambia por un calentamiento prolongado por espacio de 20' más. El total de agua extraída era de 28,8ml y la masa comienza a polimerizarse a las 2h10'. A pesar de que se forma un gel duro en el fondo del balón se obtuvieron 335 ml de solución de resina cuya densidad da 0,95 g/cm³.

La destilación posterior del tolueno dió 197 cm³ siendo la cantidad teórica 242. El tolueno retenido es del 18,6%.

MALEATO DE METIL GLICERILO Nº 6259

Por el método de Stark se preparó la siguiente mezcla:

Anhidrido maleico	98 gs.
Glicerol	31 gs.
Alcohol metílico	39 gs.
Aguarras	250 cm ³
Acido sulfúrico	0,1 gs.
Cobre (trozos)	1 g

La cantidad total de agua desprendida 22,3. La mezcla no es estable y en este momento empieza a polimerizarse formando una masa amarillenta translúcida adherida al fondo del balón. El alto punto de ebullición del aguarras (YPF) empleado y de la alta volatilidad del alcohol metílico que no permitió la formación de una resina neutra.

MALEATO DE BUTIL GLICERILO Nº 6259

Método Stark-Dean como antes:

Anhidrido maleico	98 gs.
Glicerol	31 gs.
Alcohol butílico	90 gs.
Aguarras	250 cm ³
Acido sulfúrico concentrado	0,1 gs.
Alambre de cobre (trozos)	1 g.

La resina que se produce es de color amarillo pálido que se polimeriza rápidamente antes de dar una resina relativamente neutra.

Peso total de la resina formada es de 152,2 gs.

RESINA MIXTA Nº 18259

Acido cítrico	70 gs.
Alc. baciílico	75 gs.
Glicerina	31 gs.
Anh, maleico	48 gs.
Tolueno	250 cm ³
Acido sulfúrico concentrado	1 g
Cobre	0,5 gs.

Se calienta el aparato de montaje Stark y Dean en ebullición desde las 10 hs.12' hasta las 11 hs.50' obteniendo 20,2 cm³ de agua. La solución de resina obtenida es de 210 cm³ de la cual se recuperan 141 cm³ de tolueno. La otra parte de la resina quedó polimerizada en el fondo del balón. A la fracción polimerizada se la agregan gotas de butanol se la calienta para obtener una solubilización parcial.

MALEATO DE ETILEN GLICOL N° 19259

Método StarkDean:

Anhidrido maleico	98 gs.
Etilen glicol	62 gs.
Tolueno	200 gs.
Acido sulfúrico	0,5 gs.
Cobre	1 g.

Se usó un Erlenmayer de 500 con baño de aceite que se mantiene de 120-160°C. La temperatura adecuada elegida en el curso de la reacción fué de 140°C para la destilación. La experiencia se inicia a las 9,45 hs. con una temperatura de 136°C y a las 12hs 45' se obtienen 9,7 cm³ de agua.

La resina se neutralizó después de ser destilado el tolueno con solución de carbonato de sodio al 10%. El color de la resina era oscuro después de terminar la separación del agua. El efecto se debe al oxígeno del aire.

La neutralización trae un resultado muy deficiente, puesto que solo se obtiene 62,5 cm³ de resina neutralizada. El resto se vuelve a disolver con 60 cm³ de tolueno y se vuelve a destilar. La parte que se neutralizó se denominó Maleato de etilen glicol I - 19259. La parte disuelta II - 19259. En el proceso de neutralización se obtienen cristales de maleato de sodio debido a que el proceso de esterificación estaba lejos de ser completado. Por la misma razón no se determinó el número de ácido de la resina.

ENSAYOS DE POLIMERIZACIONES N° 2259

10 cm³ de resina con 0,2 cm³ de catalizador al 40%.

- 1) Maleato de di-alilo (20) 12159
Polimerización instantánea después de haberse calentado
- 2) Maleato de amil glicerilo (19259): Polimerización rápida dando un polímero blando.
- 3) Ftalato de dialilo N° 162258 . Da una resina viscosa en 2 hs. de calentamiento, no se obtiene gel.
- 4) Maleato de butil Glicerilo N° 23159. Se endurece rápidamente y da gel en 2 hs.
- 5) Maleato de di-butilo 271258 en 2 hs. no hay cambio en su aspecto.

MEZCLA DE RESINAS: EXPERIMENTO N° 2259

- 6) Ft. de di-alilo y Mal.de di-alilo da polimerización rápida (15).
- 7) Ft. de di-alilo con Mal.de butil glicerilo rápido (15)
- 8) Ft. de di-alilo con Mal.de di-alilo con maleato de butil-glicerilo. Polimerización mediana (6)
- 9) Maleato de di-alilo más maleato de di-butilo se polimeriza y da un gel blando.
- 10) Maleato de etilen glicol no se polimeriza.

00-POLIMERIZACIONES N° 19259/1-9

Se prepararon mezclas de 0,1 mol de resina con 0,1 mol de estireno, más 5% de catalizador calculado sobre la mezcla. De dicha mezcla se usaron 3 cm³ en tubos de ensayo calentando en un baño de aceite a una temperatura de 80-100°C.

- 1) Mal. di-butilo N° 271258 23 gs.
Estireno 10 gs.
Catalizador 1.6 gs.

No se polimeriza en 145'

- 2) Mal. butil glicerilo N° 23159 18 gs.
Estireno 10 gs.
Catalizador 1.4 gs.

Se polimeriza en 11'.

- 3) Mal. amil glicerilo N° 14259 20 gs.
Estireno 10 gs.
Catalizador 1.5 gs. 26'

- 4) Mal.de etilen glicol N° 2259 14 gs.
Estireno 10 gs.
Catalizador 1,2 gs.

Parcialmente a los 85'

- 5) Ftalato de di-alilo N° 161258 25 gs.
Estireno 10 gs.
Catalizador 1,8 gs.

Pequeño aumento de viscosidad : 125'.

- 6) Mal. de di-alilo N° 12159 20 gs.
Estireno 10 gs.
Catalizador 1,5 gs.
Parcialmente a los 85' (fue repetido).
- 7) Mal. di-alilo 4 gs.
Estireno 10 gs.
Mal. butil-glicerilo 15 gs.
Catalizador 1,5 gs.
Polimeriza en 21'.
- 8) Maleato de di-alilo 4 gs.
Ftalato de di-alilo 20 gs.
Estireno 10 gs.
Catalizador 1,5 gs.
No se polimeriza.
- 9) Maleato de di-alilo 4 gs.
Maleato de etilen-glicol 11 gs.
Estireno 10 gs.
Catalizador 1,2 gs.
A los 85' parcialmente polimerizado.
Serie N° 27259.

PREPARACION DE MALEATO DE ETILEN-GLICOL N° 22259

Se ha utilizado la misma fórmula de 19259 salvo de utilizar el ácido sulfúrico cuya cantidad era en esa experiencia 0,1 gs. La temperatura de destilación se inicia a 130°C. La marcha de la esterificación era muy lenta destilando en la primera hora 4,1 ml. de agua en la 2a hora 5,75; en la 3a 6,4 y luego de un calentamiento de 1h y $\frac{1}{2}$ se logró aumentar la cantidad de agua a 7,1 que era el total obtenido.

Se obtuvieron 310 ml de solución de resina cuya destilación hasta 180°C dió 196 ml de tolueno. La retención del solvente corresponde a 15%.

PREPARACIÓN DE MALEATO DE AMIL-GLICERILO N° 25259

Anhidrido maleico	98 gs.
Alcohol amílico	88 gs.
Glicerol 30°B	35 gs.
Acido sulfúrico concentrado	1 g.
Tolueno	200 ml
Cobre Limadura	1 g
Alcohol butílico	5 ml.

El aparato era el de Stark-Dean utilizando la temperatura de 135 a 140°C

La marcha de la reacción: 8': 0,0 ml de agua extraída - 19': 3,1 ml - 29': 5,9ml - 39': 8,7ml - 49': 11,1 ml - 1h: 13,3 ml - Luego de iniciar nuevamente: 10': 11,1 ml - 50': 11,7ml - 1 h: 13,4ml 1h 10': 14,9ml - 1h20': 16,4ml - 30': 17,4ml - 40': 18,2ml - 50': 18,9ml - 2 h: 19,7ml - 20': 20,8ml - 30': 21,3ml - 40': 21,8ml - 50': 22,3ml - 3 hs: 22,6ml - 10': 22,7ml - 20': 23,2ml - 30': 23,4ml 40': 23,7ml - 50': 23,7ml, que no varía durante otros 30' de calefacción.

El total de agua extraída 26,3 ml.

Se formó un gel parcial y se recuperaron 295 ml. de la solución de resina.

Por la destilación se obtuvieron 117 ml de tolueno que corresponde a una retención por la resina de 26%. Se obtuvieron 102 gs. de resina.

POLIMERIZACION DE LAS RESINAS N° 4359

En estos ensayos se hizo la comparación de la acción del catalizador N° 221158 con la del producto comercial Lucidol obteniendo resultados similares en cuanto al maleato de butil glicerilo que polimeriza a 1' de diferencia. Se ensayaron la acción del promotor: Naftenato de cobalto comercial de 6% de cobalto metálico en solución de estireno al 10%.

- 1) Mal. butil glicerilo 18 gs. 12 min. endurece.
Estireno 10 gs.
Catalizador Lucidol 1,4 gs.
Promotor 0,1 gs. 17 min. sin polimerizar
- 2) Idem Idem
Promotor 0,5 gs. 12 min. endurece, 17' sin polimerizar.
- 3) Mal. di-alilo 4 gs.
" butil-glicerilo 15 gs. 13' endurece y hay polimerización en frío.
Estireno 10 gs.
Catalizador 1,5 gs. 15' polimerización en caliente.
Promotor 0,1 gs.
- 4) Idem Idem 13' endurece, 18' no hay polimerización.
Promotor 0,5 gs.
- 5) Mal. amil Glicerilo 20 gs.
Estireno 10 gs.
Catalizador 1,5 gs. no se polimerizó
Promotor 0,5 gs.

POLIMERIZACIONES REPETIDOS N° 27259 (19259).

Se polimerizaron frascos con las fórmulas 2,7 y 3 en las mismas condiciones que las polimerizaciones N° 4359.

- 2) Maleato de butil glicerilo con estireno, endurece a los 23' y se polimeriza en caliente a los 33'.
- 7) Maleato di-alilo con maleato butil glicerilo tal como en N° 3/4359: endurece a los 22' y se polimeriza a los 30'.
- 3) Maleato de amil-glicerilo, endurece a los 35' y se polimeriza enseguida.

El efecto de naftenato de cobalto como promotor, se pudo comprobar en el descenso de los tiempos de polimerización desde 23' a 12' en el caso de maleato de butil glicerilo y de 22' a 13' para la resina mixta de maleato de di-alilo con butil glicerilo y de 35' a 12' en el caso de maleato de amil glicerilo.

Los descensos del tiempo de polimerización eran del orden de 50 a 65%.

Los ensayos tendientes a demostrar que el efecto del promotor varía en función de su concentración no dieron resultados positivos tal como se demostró en los ensayos N° 2 y N° 4 de la serie N° 4359.

El efecto anterior no se mantiene si se usan pequeñas concentraciones de sal de cobalto del orden de 30 partes por millón o más de cobalto metálico en cuyo caso se demuestra que la velocidad de polimerización es función de la concentración del promotor.

POLIMERIZACIONES N° 5359

- 6) Mal. de di-butilo 23 gs a las 2h40' sin cambio visible.
Estireno 10 gs.
Catalizador 1,6 gs.
Promotor 0,5 gs.
- 7) Mal. de etilen glicol 14 gs.
Estireno 10 gs.
Catalizador 1,2 gs.
Promotor 0,5 gs.

Se polimerizó parcialmente a las 2hs 40', dando consistencia siruposa que a temperatura ambiente no se desliza.

Las fórmulas 8 y 9 no dieron resultados y fueron anulados.

- 10) Mal. de di-alilo 4 gs.
Ftalato de di-alilo 20 gs.
Estireno 10 gs.
Catalizador 1,5 gs.
Promotor 0,5 gs.
- No se polimeriza a las 2 hs 40'
- 11) Maleato de di-alilo 4 gs.
Mal.de etilen glicol (22259) 11 gs.
Estireno 10 gs.
Catalizador 1,2 gs.
Promotor 0,5 gs.
- 12) Mal.de etilen glicol 14 gs. (22259)
Estireno 10 gs.
Catalizador 1,2 gs.
Promotor 0,5 gs.
- 13) Fórmula idéntica con etilen glicol maleato N° 19259.

Se obtuvo mayor viscosidad en el caso N° 13 que el caso N° 11, contrariamente con las consecuencias lógicas que trae consigo el agregado de Maleato de di-alilo hexafuncional, además no se observó la polimerización en el N° 12.

Conclusiones: La resina N° 22259 es muy ácida y por esa causa se separó en dos fases durante la polimerización del ensayo N° 12.

Las resinas maleato de etilen-glicol en general demuestran de ser de polimerización más lenta que las derivadas de la mezcla de glicerina y alcoholes, El ensayo N° 11 de la resina N° 22259 y el N° 12 dieron el resultado poco satisfactorio que ya se podía preveer observando la cantidad de agua evolucionada durante la esterificación que era de 7,1 ml. en contraposición a la resina 19259 que siendo más neutra dió 9,7 ml. en condiciones idénticas.

DETERMINACION DE LA TEMPERATURA OPTIMA DE POLIMERIZACION Y SU INTERDEPENDENCIA CON EL INTERVALO DE POLIMERIZACION.

Se hicieron tres series de experiencias:

- 1) A 120-125°C a los 2' empiezan a endurecer y a los 5' polimerizan completamente los tubos N° 3 y 2.

Es más lenta la polimerización en los N°s 4, 1 y 5.

- 2) A 110°C a los 4'30" empiezan a polimerizarse todos, menos el N° 5, y a los 7' están totalmente polimerizados.

- 3) A 100°C. la polimerización y el endurecimiento se produce a los 8', la polimerización es buena en los N°s 2, 1 y 4, las burbujas aún subsisten en todos ellos pero la mayoría se observa en el N° 3.
- 4) Las restantes resinas N° 6-13 se siguen calentando a 120°C durante 5 horas. No se observan cambios en la viscosidad después de dos horas. La capa inferior del tubo N° 12 desaparece por ebullición.

Conclusiones:

A 120°C la polimerización de la resina butil glicerilo es más rápida a mayor concentración de naftenato de cobalto.

Idem la resina butil glicerilo y di-alilo da resultado contrario.

La resina amil-glicerilo es más lenta.

A 120°C el tiempo de polimerización es del orden de los 2'.

▲ 110°C es del orden de los 5'

A 100°C es del orden de los 8'.

El maleato de etilen glicol (19259) necesita para completar su polimerización por lo menos 6 horas.

RESINA N° 17359

Se preparó una resina maleica de butil glicerilo que en los ensayos previos se demostró ser poco sensible a la acción del aire durante el proceso de preparación. Esta resina a la vez de ser apta para laminaciones de baja presión o de contacto, da un color muy bueno a saber: de amarillo claro; es de fácil preparación y no figura en ninguna parte de la bibliografía.

Alcohol butílico (n)	440 gs.
Glicerol	220 gs.
Anh. maleico	600 gs.
Acido sulfúrico	3 gs.
Tolueno	1500 gs.
Cobre en trozos	2,5 gs.

En el método de StarkDean, se usó un balón de 5l, con tubo Stark graduado con robinete, refrigerante de reflujo, termómetro para control de T°C de los vapores y un baño de aceite. No se disponía ni de agitación ni de inst. de vacío, que como se verá más adelante, será el indicado para llevar este proceso a la perfección.

La temperatura de los vapores subió progresivamente de 96 a 110°C.

La evolución del agua es como sigue:

1h.2': 0,0ml - 17': 15,6ml - 32': 29ml - 47': 40,2ml -
2h.2': 51,4ml - 17': 62,8ml - 32': 72,6ml - 47': 83,1ml -
3hs.0': 84,5ml - interrupción y siguió: 5hs.21': 0ml -
es decir se empieza desde los 84,5ml ya obtenidos 36': 89ml -
51': 93,3ml - 6hs.6': 97ml - 21': 99,8ml - 36': 102ml -
51': 103,6ml - 7hs.6': 104,9ml - 7hs.21': 105,9ml - 36':
106,7ml - 51': 107,4ml - 8hs.6': 107,8ml - 21': 108,2ml -
36': 108,5ml.

Durante el proceso mencionado la temperatura subió de 100 a 123°C. El control de la reacción dió 1,8 cc de agua más durante 1 hora 30'.

Después de la cual la reacción se da como terminada.

Agua total: 110,3cc.

La solución de la resina se polimeriza en parte a partir de la primera hora.

La solución de la resina se trata en dos partes una con bicarbonato de sodio, la otra con carbonato de calcio.

La mitad de la solución de la resina se neutraliza con 250cc NaHCO_3 al 10%. La otra con 50 grs. de CaCO_3 impalp. pesado y se filtra.

La primera fracción se decanta y se elimina el tolueno por destilación entre 100 y 170°C. obteniendo la cantidad teórica aproximadamente.

La otra fracción se demostró ser muy difícil de filtrar porque los poros del papel (se filtró con Buchner y trompa de agua) se tapan muy pronto. Se destila la parte filtrada entre 100-190°C.

Conclusiones: El CaCO_3 no sirve por las dificultades en la filtración. Se verá un método mejorado: en N° 8459 con carb. de bario.

La solución de bicarbonato da lugar a la formación de una especie de suspensión que al destilar tenía agua todavía, por tanto se agregaron 215cc de tolueno y se volvió a destilar de nuevo. A pesar de ello la resina no es límpida.

ENSAYOS DE POLIMERIZACION N° 1459

Se polimerizaron las resinas N° 17359 tratadas con NaHCO_3 y con CaCO_3 .

Resina	18 gs.
Estirol	12 gs.
Promotor	0,5 gs.
Catalizador	1,5 gs.

Resultados: Utilizando Estirol puro se endurece en 6' y la contracción total en 9'. La resina tratada con Carbonato de calcio.

La resina del bicarbonato se endurece a los 7,5' y es dura a los 16'. Las polimerizaciones con estirol impuro dieron como resultado 52' y sin contracción en 1 hora a 90°C.

Conclusiones: La neutralización por medio de una solución acuosa de bicarbonato de sodio es engorroso y da una resina inhibida. El efecto se debe a la presencia de agua residual.

La neutralización por consiguiente debe ser llevada a cabo por medio de carbonatos sólidos.

La resina N° 26359 se polimeriza con estirol destilado en 4' 30". La temperatura era de 92°C.

PREPARACION DE UNA COMPOSICION DE POLIESTER PARA LAMINACION N° 6459

El plástico está formado por:

Resina N° 17359	600 gs.
Estireno (fracción destilado hasta 170°)	400 gs.

El complejo de endurecedor:

1) Fosfato de tricresilo	24 gs.
Peróxido de benzoilo	16 gs.
2) Naftenato de cobalto	2 gs.
Estirol	18 gs.

La composición se ensayó en una prensa hidráulica termostatazada en 130 y 160°C, a elección, utilizando una presión de 15 kg/cm².

El material para la laminación era tejido de lana de vidrio utilizado sin apresto en una experiencia y con tratamiento de resina líquida previamente polimerizada en otra.

El producto laminado resultó ser muy blando. El tiempo de la polimerización variaba entre 2y 10'. La capacidad extraordinaria que tiene la resina mencionada de retener el solvente utilizado en la esterificación es el causante de la falta de rigidez del material.

Para obtener una resina de resistencia mecánica adecuada habrá que eliminar el tolueno por medio de la aplicación de vacío en el proceso de la destilación.

La resistencia al oxígeno del aire es excelente, no se observa decoloración en el moldeo ni se necesitan películas de celofán como lo indican muchos patentes. El tiempo de polimerización no está influenciado por el contacto con el aire de la resina. El color de la resina es amarillento muy claro.

PREPARACION DE LA RESINA N° 26359

El método es como el anterior sin ninguna mejora en la instalación. La neutralización se efectúa con carbonato de calcio.

Anhidrido maleico	220 gs.
Glicerol	70 gs.
Alcohol butílico	150 gs.
Tolueno	500 gs.
Acido sulfúrico	1 g.
Cobre	1 g.

Se utiliza una composición más ácida obteniendo durante la esterificación la cantidad total de 22,7ml. de agua. La temperatura de los vapores durante la esterificación se mantiene entre 96 y 127°C.

El aumento del ácido en la fórmula trae consigo un color más subido de la solución de resina y que durante la esterificación no se produce la polimerización en masa que se observó en el experimento anterior.

Esta resina se polimeriza bien y más rápida que la N°17359 pero es inservible en la laminación donde se utiliza algodón de vidrio, puesto que está demostrado que la adherencia entre la resina y el vidrio resulta ser pobre en estas condiciones.

Una composición de este tipo de alto número de ácido tiene una resistencia pobre al agua y hasta puede llegar a ser incompatible con el estireno monómero. La baja cantidad de agua producida se debe a que el exceso de anhidrido maleico al transformarse en ácido retiene una parte.

PREPARACION DE LA RESINA N° 8459

El método utilizado es como el N° 26359, utilizando las sustancias siguientes:

Alcohol alílico	5 gs.
Anhidrido maleico	200 gs.
Alcohol butílico	120 gs.
Glicerol	60 gs.
Etilen glicol	25 gs.
Acido sulfúrico	2 gs.
Cobre	5 gs.
Tolueno	400 gs.

Se usó tolueno destilado habiéndose empezado a destilar a 80 grados, el agua formado era la siguiente: 17h.55': 0,0 - 18h.10': 10,7cc - 2^F': 22,5cc - 40': 28,5cc - 55': 3,2cc - 19h10': 32,8cc - 25': 33,7cc -

Luego de una interrupción se siguió destilando: 8h.3': 0,0cc - 18': 0,0cc - 33': 0,7cc - 48': 1,1cc - 9h.3': 1,4cc - 9h.18': 1,65CC - 33': 1,7cc - 48': 1,85cc -

Total de gua obtenida era de 36,7cc. La temperatura fue de 100°C a 125°C. La resina se neutralizó por mitades con bicarbonato de sodio y carbonato de bario. La parte neutralizada con este último filtra muy bien. La polimerización de la resina se efectúa con 3cc de resina y 0,18 gs. de endurecedor número 6.459/1. En la neutralización se utilizaron 35 gs. de carbonato de bario habiéndose demostrado éste método de ser el más eficaz entre todos los ensayados.

PREPARACION DE LA RESINA N° 9459/1

Esta resina de fórmula similar a la de N° 8459 se diferencia de ella por contener 60 gs. de aceite tung. En la preparación se utilizaron las cantidades correspondientes a las 2 terceras partes de la fórmula original. La temperatura de destilación fue de 85 °C hasta 122 °C. El total destilado era de 26,9cc. Los tiempos y la evolución del agua fueron los siguientes: 10h.57': 0,0cc - 11h.12': 10,5c. 27': 10,1cc - 42': 22,6cc - 57': 24,2cc - 12h.12': 24,9cc - 27': 25,4cc - 42': 25,7cc - Luego de una interrupción: 17h.21': 2,9cc - 36': 22,5cc - 51': 22,8cc - 18h.6': 22,9cc - 21': 23,1cc - 36': 23,1 a partir de este momento la cantidad de agua no aumenta.

ENSAYOS DE POLIMERIZACION N° 17459

Se mezclan:

72 gs. de resina
28 gs. de estireno
6 gs. de endurecedor

En el ensayo con la resina N° 8459 a menos de 4' se endureció y en menos de 5' se obtuvo la polimerización total.

En el ensayo N° 2 con la composición de 3 gs. de resina, con 0,18 de endurecedor dió resultado negativo, pues a la temperatura promedio de 90°C en 45' no se obtuvo la polimerización.

POLIMERIZACION N° 23459

Se efectúa a 110°C en promedio dejando los tubos de ensayo durante 30'. La resina N° 8459/1, lra fórmula se endurece en menos de 2' y se contrae en 3'. La 8459/1 lra. fórmula tarda un poco más de 2' y se contrae a los 3'30". La 9459/1 2da. en 5' y luego no varía en su consistencia. La 8459/1 se endurece en 14' y queda en el mismo estado hasta los 30'. Las últimas 2 resinas dan un estado gelatinoso más o menos similar a las obtenidas en el experimento 8459.

PREPARACION DE LA RESINA N° 18459

Anhidrido maleico	98 gs.
" ftálico	140 gs.
Propilen-glicol	76 gs.
Etilen-glicol	62 gs.
Cobre	5 gs.
Acido sulfúrico	2 gs.
Tolueno	400 gs.

Se empezó a destilar a 90°C. La evolución es muy agitada y se observa que el anhidrido ftálico no se disuelve. Se sigue destilando lentamente y durante casi 6 horas sin obtener la solubilización total del anhidrido ftálico. El método correcto modificado a raíz de esa experiencia, debe ser el siguiente: Se prepara la fórmula conteniendo únicamente el anhidrido ftálico se hace reaccionar durante 5 horas agregando luego la parte correspondiente del anhidrido maleico y prosiguiendo la experiencia hasta llegar a la neutralización más perfecta posible de la resina. La destilación se detuvo en el momento que la resina de a muestras de polimerizarse totalmente. La resina obtenida se neutraliza con 35 gs. de carbonato de bario. Los tiempos en la formación del agua eran los siguientes: 0h.36': 0,0cc - 51': 7,8cc - 1h.00': 13,4cc - 21': 17,1cc - 36': 19,9cc - 51': 21,9cc - 2h.6': 23,2cc - 21': 24,1cc - 36': 25,1cc - 51': 25,9cc - 3h.00': 25,4cc - Luego se obtuvieron en el término de 3 horas de destilación: 2,4cc más de agua con la cual el total producido resulta ser 30,8 cc.

Esta resina en su formulación contuvo 1,0 mol de anhidrido maleico, 0,939 moles de anhidrido ftálico, 1 mol de etilen glicol y 1 mol de propilen glicol. Resultando por lo tanto una fórmula balanceada en cuanto a la relación de ácido alcohol que entran en su formación, y por consiguiente la cualidad pobre de la resina obtenida sólo se debe a las diferencias en la velocidad de reacción que demuestran la formación de derivados maleicos y derivados ftálicos.

PREPARACION DE LA RESINA N° 19459

En esta resina se utilizó propilen glicol importado en contraposición a la resina N° 18459 donde el material era de origen nacional. En la formulación de esta resina entran 1 mol de propilen glicol, 0,3 moles de glicerol, 1,32 moles de anhidrido ftálico y 0,61 moles de anhidrido maleico, además de 0,59 moles de butinol.

Anhidrido maleico	60 gs.
" ftálico	196 gs.
propilen glicol	76 gs.
Glicerol	37 gs.
Butanol normal	44 gs.

Además del cobre,
ácido sulfúrico, tolueno,
como antes.

En esta resina se pretendió nivelar la diversidad de las velocidades de esterificación con una relación menos pronunciada del ácido maleico con respecto al ácido ftálico. A pesar de ello no se obtiene una disolución total del anhidrido ftálico, durante la experiencia, en cuya marcha seguía una evolución tranquila. La resina obtenida se neutraliza con 35 gs. de carbonato de bario. La resina N° 19459 no se desliza a temperatura ambiente. La marcha de la reacción y la evolución del agua era lo siguiente: Se empezó a destilar a 70 °C calentando lentamente. Ya en el principio da muestras de que se va a producir una polimerización prematura. En la primera fase desde 19h.35' hasta 20h. se obtuvieron 5,5cc. En la segunda iniciada a las 11h.10' con 4,9cc se obtuvieron 44cc. La duración total de esa destilación era de 8h.20', habiéndose obtenido la cantidad total de 44,6 gs. de agua.

POLIMERIZACION DE LAS RESINAS N° 5559

Las resinas ensayadas fueron las de 18459 y 19459 polimerizándolas a 110°C durante 30'. En la fórmula de la mezcla polimerizada ~~es~~ la que sigue:

Resina	72 %.
Estireno	28 %.
Endurecedor	6 %.

Las polimerizaciones se producen a los 2'30" y 3'30" en las resinas N° 18 y 19 respectivamente. El aspecto final resultó ser pastoso. En ensayo similar efectuado con las resinas N° 8459 y 9459 utilizando 10% de peróxido de benzoilo en polvo y 2% de promotor de naftenato de cobalto en el caso del N° 8459 se observan desprendimientos abundantes de vapores y una explosión a los 2'. Se concluye de ello que el límite máximo recomendado para los catalizadores de 5% como caso extremo nunca deben sobrepasarse y deben tomarse precauciones adecuadas al mezclar el catalizador con la resina y el promotor con la resina posteriormente y por separado.

POLIMERIZACION DE LAS RESINAS N° 26359 hasta 19459. (N° 11559)

Se utilizaron:

Resina 72%
Estireno 28%
Maleato de
dialilo
(N°12159) 10%
Endurecedor 6%

En las experiencias, se obtienen los siguientes resultados:
La resina N° 26359 se polimeriza a los 2'30".

La N° 8459 antes de los 4' se pone dura, 4'30" se polimeriza.

La N° 9459 a los 4' y a los 5' se polimeriza.

La N° 18459 se endurece a los 4'30" y se polimeriza a los 5'.

La N° 19459 se endurece a los 5'15" y se polimeriza a los 6'.

Las conclusiones de estas experiencias se pueden resumir en lo siguiente: El maleato de dialilo indicado en la literatura como agente reticulante dió en las experiencias el efecto precisamente contrario que se esperaba, es decir se aumentaron los tiempos de polimerización. Este efecto no se debe a la preparación insuficiente del maleato de dialilo, sino más bien a la cierta lentitud con la cual los derivados dialíticos empiezan a reaccionar. El resultado podrá mejorarse por medio de una investigación exhaustiva de los promotores más adecuados para la iniciación de la polimerización del maleato de dialilo.

POLIMERIZACION N° 18559

Se realizaron las polimerizaciones de las resinas Celocrom con su endurecedor original y el endurecedor N° 6459. En el caso del original entre los 5 y 7'30" se obtiene el endurecimiento y la polimerización.

El caso de 6459 no se obtuvo polimerización alguna. La temperatura promedio era de 62°C durante 30'. Se usaron 7,5% de endurecedor en la muestra.

POLIMERIZACIONES N° 20559

Se polimerizaron las resinas N° 8459, 9459 y 18459:

Resina 72%
Estirol 28%
Hidroquinona 1%
Endurecedor 5%

En la 8 y 9 se mantiene durante 30' a 80°C sin observar cambios. Luego se decanta y se mantiene a 100°C durante 100' sin resultado de polimerización. La resina N° 188459 se decanta después de haber efectuado la mezcla con la hidroquinona y posteriormente se calienta a 100°C. El tiempo total de calentamiento a 100°C fue de 250, 235, 120' para las resinas N° 8, 9 y 18 respectivamente al final de las experiencias el estado de las resinas permanecía sin cambio. Una experiencia posterior de polimerizaciones que lleva el N° 27559 se agregaron a las resinas ensayadas en el N° 20559 6% más de endurecedor manteniendo los durante 30' a 100°C sin observar cambio alguno, se concluye de las experiencias anteriores que la cantidad excesiva de hidroquinona resulta ser suficiente para destruir el peróxido de benzoilo presente y además inhibir la polimerización de las resinas.

La polimerización de las mismas resinas con fórmula similar a la anterior pero con 0,1% de hidroquinona dió el siguiente resultado: La 8459 se endurece a los 8'. Las resinas 9 y 18 endurecieron a los 6'. Todas las resinas se mantuvieron a 100°C durante 30'. La dureza final de las resinas se las observó invariable debido al resto de solvente presente en cada uno de ellas.

POLIMERIZACION N° 3759

Se polimerizaron las resinas con la fórmula siguiente:

- 26359/1 : 10gs. de resina, 4% catalizador H comercial
- 26359/2 : 10gs. de resina, 4% catalizador H, 1% acelerador E comercial
- 8459/1 : 10gs. de resina, 4% catalizador H.
- 8459/2 : 10gs. de resina, 4% catalizador H.
1% de acelerador E.
- 9459/1 : 10gs. de resina, 4% catalizador H.
- 9459/2 : 10gs. de resina, 4% catalizador H. 1% acelerador E.
- Resina CR/1 - 10gs. de resina, 4% catalizador H.
- " CR/2 - 10gs. de resina, 4% catalizador H.
1% acelerador E.
- " CR/3 - 7,2gs. de resina con 2,8gs. de estírol,
1% acelerador E y 5% catalizador H.

La temperatura promedio fue de 90°C durante 30', no se observan polimerizaciones salvo en el caso de la resina CR con H y E comercial.

POLIMERIZACIONES N° 4759

Se ensayaron las resinas N° 4859/1 y /2 con la siguiente fórmula:

- 7,2 gs. de resina, 2,8gs. de estírol, 4% catalizador H
- 7,2 gs. de resina, 2,8gs. de estírol, 4% catalizador H.
1% acelerador. E.

Ambas resinas en 3' se polimerizaron.

POLIMERIZACIONES N° 7759

Las resinas N° 19459/1 y 19459/2 se prepararon con la fórmula siguiente:

7,2 gs. de resina
2,8 gs. Estirol
0,4 gs. CatalizadorH
y en la otra resina se agregaron 0,1 g de acelerador E.

En las polimerizaciones N° 13759 se utilizaron fórmulas similares:

26359/3 Resina 7,2 gs.
Estirol 2,8 gs.
Catalizador H 0,4 gs.
Acelerador E 0,1 g

8459/3 Fórmula similar

9459/3 Fórmula similar.

Las resinas mencionadas se endurecen en menos de 1' a la temperatura de 95°C.

Para la resina N° 18459 se preparó la mezcla formada por:

Resina 250 gs.
Estirol 97 gs.

La relación de ambas era de 72:28%

La resina N° 19459 está formada por:

Resina 235 gs.
Estirol 91,5 gs.

guardándose ambas las mismas proporciones.

PREPARACION DE LA RESINA N° 14759

Se usó el método StarkDean, baño de aceite, sin aplicar atmósfera inerte.-.

Alcohol alílico	5 gs.
Anh.maleico	180 gs.
Glicerina 30°	60 gs.
Butanol	120 gs.
Etilen glicol	25 gs.
Acido sulfúrico conc.	2 gs.
Cobre en trozos	5 gs.
Tolueno	240 gs.

La eliminación del agua fue de 37,5 ml. a las 3h.6'6ml en las 3h consecutivas y de 0,8ml en 3h 15'. El total del agua extraída era de

44,3 ml con un tiempo total de esterificación de 9h 15'. A continuación se procede a neutralizar con 20 gs. de carbonato de calcio. Luego de filtrar 240ml. la parte restante se neutraliza con 20 gs. de carbonato de bario y luego se deja estacionar con 20 gs. de sulfato de sodio anhidro. La resina N° 14759/1 es la porción neutralizada solamente con el carbonato de calcio. Posteriormente se procede a la destilación del tolueno obteniendo 110ml. y 93ml. respectivamente que corresponderían a 93 y 79 gs. La pérdida del tolueno se aproxima a los 25%.

POLIMERIZACIONES N° 5859

Se utilizaron las resinas obtenidas en la experiencia anterior que van numeradas con 14759/1 y 14759/2 correspondiente a la neutralización con carbonato de calcio y a la neutralizada con carbonato de bario deshidratada.

La fórmula utilizada en todos los casos era de 2,6 gs. de resina, 1,4 gs. de estírol y 0,3 gs. de endurecedor. Luego se repitieron las experiencias utilizando las resinas mencionadas en la misma proporción y el estírol correspondiente, agregando a esta mezcla 0,2gs. de catalizador H. Estos ensayos tienen los N°s III y IV.

En el ensayo siguiente la fórmula además de los antes mencionados se completaba con 0,05 g de acelerador E. Estos ensayos están marcados con los números V. y VI. La temperatura utilizada era de 95°C en promedio y se dejó actuar durante 30'.

ENSAYO DE POLIMERIZACION N° 13859

Se hicieron una serie de ensayos de polimerización de la resina Cristic con su endurecedor y acelerador correspondiente con el agregado de 2% de Perlina, variando la proporción de ésta última hasta 0,05 gs, Laspolimerizaciones se efectuaron a 95°C y durante 30'. El efecto que tiene la esencia de perla sobre las polimerizaciones es de carácter retardante y es función directa de la concentración de la misma.

ENSAYOS N° 2959 y N° 10959

Estos ensayos comprenden la polimerización por vaciado de la resina Cristic 191. La temperatura utilizada fue de 55 a 80°C y la resina se calentó por espacio de 1 hora. Se obtuvieron en varias experiencias placas de características satisfactorias habiendo utilizado como pigmento esencia de perla en solución de estireno.

CONTROL DEL PROCESO DE LA ESTERIFICACION

En el curso de las experiencias anteriores se ha determinado en la preparación de cada uno de las resinas la cantidad de agua formada. El segundo valor adecuado para ser controlado es el índice de ácido de dichas resinas. Para hacer un tipo de control como lo mencionado se ha procedido a titular con soluciones de hidróxido de sodio de 0,09985 N. La solución éter-alcohol utilizada durante estas titulaciones era del 50% y necesita 0,1 ml. de la solución de hidróxido para la neu-

tralización de 25 ml. de la misma. En la preparación del hidróxido de sodio se ha utilizado ftalato ácido de potasio como droga patrón. Las determinaciones de las resinas estudiadas dieron el siguiente resultado:

- 1) Resina 7,1 ml/g CR Comercial
- 2) Maleato de amil glicerilo N° 25259 (500 mg): 2 ml/g
- 3) Resina I N° 14759 (500 mg): 7,8ml./g
- 4) Maleato de Butil glicerilo N° 23159 (480 mg): 1,3 ml/g
- 5) Resina II N° 14759 (500 mg): 10,8 ml/g
- 6) Resina mixta N° 19259 (500 mg): 5 ml/g
- 7) Maleato de Dibutilo N° 271258 (520 mg): 10,8ml/g
- 8) Maleato de etileno glicol N° 19259 (560 mg): 45,6 ml/g
- 9) Maleato de di-alilo N° 12159 (515 mg): 19,4 ml/g
- 10) Maleato de amil glicerilo N° 14259 (500 mg): 6,3 ml/g
- 11) Maleato de Etilen glicol N° 14259 (500 mg): 62 ml/g
- 12) Maleato de Etilen glicol N° 22359 (500 mg): 61 ml/g
- 13) Resina N° 26359 (525 mg): 46,3 ml/g

Siendo el índice de ácido; la cantidad de mg de KOH que se requiere para neutralizar 1 g de sustancia se deducen:

$$I_a = \frac{v.N.56}{9} \quad \text{para el N° 1} \quad I_a = 7,1 \cdot 0,09985 \cdot 56 = 39,76$$

N° 2	$I_a = 11,2$
N° 3	$I_a = 43,7$
N° 4	$I_a = 74,5$
N° 5	$I_a = 60,5$
N° 6	$I_a = 29,0$
N° 7	$I_a = 60,5$
N° 8	$I_a = 255,6$
N° 9	$I_a = 108,6$
N° 10	$I_a = 35,2 \quad \text{etc.}$

SEPARACION DE LA PARTE VOLATIL

Las resinas de N° 1 hasta N° 10 se mantuvieron a 180°C en baño de aceite hasta constancia de peso. Habiendo tenido los resultados que siguen aprox. 20% TM.

- 1) Maleato de amil glicerilo N° 25259 (5,03 g): 2,26
- 2) Resina I N° 14759 (5,03 g): 22,46
- 3) Maleato de Butil glicerilo N° 23159 (5,01 g): 22,46
- 4) Resina II N° 14759 (5,01 g): 21,56
- 5) Resina Mixta N° 18259 (5,02 g): 21,95
- 6) Maleato de di butilo N° 271258 (5,01g): 22,05
- 7) Maleato de Etilen glicol N° 19259 (5,02 g): 22,00
- 8) Maleato de amil glicerilo N° 14259 (5,01 g): 22,5
- 9) Resina N° 26359 (5,05 g): 22,00
- 10) Maleato Etilen glicol N° 22259 (4,99 g): 22,00

Los tubos se mantienen a continuación en baño de aceite a 180 °C durante 210 minutos.

DETERMINACIONES N° 12160

- 1) 25259 (4,8 g.)
- 2) I 14759 (4,75 g.)
- 3) 23159 (4,71 g.)
- 4) II 14759 (4,72 g.)
- 5) 18259 (4,85 g.)
- 6) 271258 (4,65 g.)
- 7) 19259 † (3,92 g.)
- 8) 14259 (4,75 g.)
- 9) 26359 (4,67 g.)
- 10) 22259 (4,60 g.)

PERDIDA DE PESO EN 210'

- 1) 0,22 g. (4,37%)
- 2) 0,18 g. (3,78%)
- 3) 0,31 g. (6,39%)
- 4) 0,29 g. (5,79%)
- 5) 0,17 g. (3,39%)
- 6) 0,36 g. (7,19%)
- 7) 1,1 g. (21,91%)
- 8) 0,26 g. (5,19%)
- 9) 0,38 g. (7,53%)
- 10) 0,39 g. (7,81%)

EXPERIENCIAS N° 13160

Se mantiene a 180°C los mismos tubos durante 200'. En esta serie de ensayos se han obtenido variaciones de peso de 0,12 hasta 0,25 g. c/u.

En otra experiencia manteniendo las resinas a la temperatura mencionada por espacio de siete horas se han obtenido pérdidas totales del orden 6,8% que corresponden al número uno como mínimo y 0,63g correspondiente a 12,5% que se refiere a la resina N° 9).

ESTERIFICACION POR FUSION N° 14160

El aparato consiste en un balón provisto de un tubo de reflujo de 1 mts. de largo, baño de aceite que se mantiene a 160°C durante 4, 8, 12 y 16 horas. En cada intervalo de la fusión se determinaron los índices de ácido correspondientes. En la fórmula utilizada:

Anhídrido ftálico	126 g.
Anhídrido maleico	11 g.
Etilen glicol	62 g.
Cobre en trozos	1,5 g.

Durante las primeras cuatro horas de fusión a 160°C la determinación de la acidez de la resina dió como resultado 56,8 ml/g utilizando siempre la solución de hidróxido de sodio de 0,09985 N.

Durante las cuatro horas subsiguientes se obtuvo como resultado 47,8 ml/g. Luego de 8'30" de calentamiento se prefirió eliminar el tubo de reflujo para permitir así de dar salida a los vapores de agua.

ESTERIFICACIÓN N° 19160

Se hace otra esterificación por el método de fusión idéntica a la anterior utilizando la misma cantidad de c/u. de los reactivos empleados. En esta experiencia el balón no llevaba tubo de reflujo desde el principio y se determinaba la acidez correspondiente al término de cada hora. Los resultados obtenidos:

1 hora:	59,3 ml/g.
2 horas:	59,3 ml/g.
3 horas:	59,6 ml/g.

Correspondiente a la experiencia N° 20160.

Después de dos horas de fusión la muestra I da como resultado de titulación 56,9 ml/g. En este momento se le agrega como catalizador 0,5 cc de ácido sulfúrico concentrado mezclado con 1 cc de tolueno. El momento en que fueron agregados estos catalizadores a las muestras eran a las 13h. 30' de fusión para la muestra N° I y a las 4h. para la muestra II. A continuación se mantiene durante una hora las resinas mencionadas a 160°C, se vuelve a determinar su acidez dando como resultado la muestra I: 51,3 ml/g y la muestra II: 49,2 ml/g.

Se mantiene durante una hora a 160°C las resinas antes mencionadas (experiencia 21160) y se procede a titular para muestras resultando la I: 49,2 ml/g. y la muestra II: 43,8 ml/g.

El resultado que se obtiene después de 120' a 160°C es en la muestra I: 43,6 ml/g y en la muestra II: 39,2 ml/g. Luego de dos horas de calentamiento a 160°C se titula nuevamente obteniendo 40,5 y 35,4 ml/g correspondientes a las muestras I y II respectivamente.

Luego se agrega a la muestra I otra vez el catalizador formado por la mezcla mencionada y se procede a elevar la temperatura

a 180°C calentando durante una hora, al término de la cual los resultados de la titulación son: 29,6 y 30,4.- Se sigue calentando otra hora más a 180°C llegando a los valores 26,2 y 29,1 ml/g respectivamente y por último al término de otra hora de calentamiento a 180°C los resultados son: 26,0 y 25,8 ml/g.

Prosiguiendo la experiencia (26,8) se agrega a una nueva cantidad de catalizador a ambas resinas y después de calentar a 180°C durante una hora se hicieron las titulaciones de práctica obteniendo an ambas muestras 25,8 ml/g.

POLIMERIZACIONES N° 26160

De las resinas obtenidas se polimerizaron muestras a baño María utilizando 5 g. de resina con 0,4 gs. de catalizador. Los ensayos están rotulados 26160/I y /II. Los tubos se mantuvieron a 100°C durante dos horas, Posteriormente se prolongó en la experiencia (3260) el calentamiento a 100°C por espacio de 90' y luego en baño de aceite a 160°C durante 40'. Las experiencias anteriores dieron resultados.

Se han hecho dos ensayos de polimerización utilizando la fórmula siguiente:

Resina 5 g.
Estirol 1,5 g.
Catalizador 0,4 g.

Se mantienen los ensayos durante una hora en agua hirviendo luego en baño de aceite a 160°C durante 40'.

POLIMERIZACION N° 1260

Se mantienen los ensayos I y II N° 26160 y los 1 y 2 N° 3260 otras 4 horas a 160°C en baño de aceite. Ni este ni el ensayo posterior de dos horas más de polimerización dió resultado positivo. Las dificultades observadas en la polimerización de estas resinas se deben a la acidez excesiva. Evidentemente la esterificación por fusión en recipiente abierto sin catalizador no da ningún resultado. Aún el agregado del ácido toluene-sulfónico lo hace progresar la esterificación como para obtener una resina lo suficientemente neutra para que pueda dar polimerización por adición sobre sus doble ligaduras.

ESTERIFICACION N° 5260

Se hizo un ensayo similar utilizando:

Anhidrido maleico	98	gs.
Glicerol 30°	31	gs.
Butanol normal	90	gs.
Cobre en trozos	1	g.
Acido sulfúrico concentrado	1,8	gs.
Tolueno	1,8	gs.

PREPARACION DEL ACIDO TOLUENO-SULFÓNICO N° 5360

En principio se interesaba por obtener el derivado para, luego se procedió a separarlo del derivado orto y se han efectuado varias experiencias con cada uno de ellos.

En la preparación se han usado 210 gs. de ácido clorosulfónico y 140 gs. tolueno.

Se ha trabajado con cubitos de hielo y el agregado del tolueno duró una hora veinte minutos, posteriormente se agita la mezcla durante 20'. Las constantes físicas del ácido orto-tolueno-sulfónico son: PM - 190,64, PF: 69,1; PE: 146°C, siendo insoluble en agua, el cloruro mencionado. El ácido tolueno-sulfónico tiene PH 106°C, su solubilidad en el agua es de 0,32 gs. por ciento. Se disuelve totalmente en agua el producto formado no siendo posible luego su evaporación puesto que a 70°C se inicia la descomposición dando vapores de anhídrido sulfónico.

PREPARACION N° 14360

Acido clorosulfónico	210	gs.
Tolueno	140	gs.

El tiempo de agregar el ácido al tolueno era de 45'. Se ha utilizado un baño de sal e hielo machacado. La mezcla de reactiva se mantuvo en reposo en el baño de hielo y sal durante 20 horas. El baño mismo se preparó con 3/4 Kg. de sal y 1/2 Kg. de hielo. A las 3 hs. se agregó otra cantidad igual y luego se dejó así.

La cantidad de Tolueno reaccionado al cabo de 20 hs. no llega a superar al 15% del utilizado. En este proceso la agitación con varilla de vidrio no es conveniente. Se necesita una agitación violenta para que la reacción pueda concretarse. Se supone que es completa cuando cesa el desprendimiento del ácido clorhídrico.

Se agrega 19 gs. de hielo y se mantiene la mezcla en el baño de hielo y sal mencionado durante 40'. Luego se lo filtra a 5'

PREPARACION DE LA RESINA N° 17369

La mezcla reactiva:

Propilen glicol	38 gs.
Etilen glicol	39 gs. (0,2 mol en exceso)
Anhidrido maleico	49gs.
Anhidrido ftálico	74 gs.
Limadura de cobre	4 gs.

Esta mezcla se divide en dos partes iguales, a una de ellas se le agrega 2,5 gs. de ácido para-tolueno-sulfónico y a la otra 2,5 gs. del compuesto correspondiente orto. Los balones se calentaron a 130 y 140°C hasta la evaporación total del agua. El calentamiento comenzó a las 10h.45' y terminó a las 12h.30'. Se observa que el balón tiene el compuesto para, reacciona más rápidamente y con pérdida de glicoles. Para evitar la pérdida, se colocan tubos de reflujo de 25 cm. de largo. Con el baño de aceite a 150°C los vapores salientes tienen una temperatura de 90°C luego cambia el baño de aceite del balón que contiene el orto-ácido por una de 160°C hasta que no haya más desprendimiento de vapor. Los vapores destilados fueron recogidos y examinados a 160°C, la destilación es muy lenta por lo que se aumenta la temperatura primero a 180°C y luego a 190°C. La resina con el para-ácido se destila directamente a 190°C. Los productos de la destilación de la resina orto-ácido: 5 ml., la otra resina con el derivado para destiló 2,5ml. El tiempo de calentamiento de ambas resinas era de 3 hs.

ENSAYO DE POLIMERIZACION N° 28360

Se calientan en baño de agua cuatro muestras (numeradas del 1 al 4) a 100°C hasta su endurecimiento y luego en baño de aceite a 160°C hasta la polimerización total anotando el tiempo de la reacción. La fórmula utilizada:

- 1) Resina 5 gs.
Endurecedor 0,2 gs.
- 2) Resina 5 gs.
Endurecedor 0,2 gs.
Estirol 1,4 gs.

3) y 4) Se diferencian de las anteriores por haber utilizado la resina en cuya preparación intervino el derivado orto del ácido toluene-sulfónico.

Luego de 90 minutos de calentamiento las muestras permanecen sin polimerización.

La conclusión de las experiencias anteriores es la que sigue: La falta de esterificación total (hasta el índice del ácido N° 20) da origen a una resina muy ácida hidrosoluble que por sus características no entra a formar parte en un sistema de ligaduras vinílicas para dar origen posteriormente a una polimerización por adición.

PREPARACION DE LA RESINA N° 1460

Anhidrido ftálico	74 gs.	0,5 mol
Anhidrido maleico	49 gs.	0,5 mol
Etilen glicol	43 gs.	0,69 mol
Cobre Limaduras	1,5 gs.	
Acido orto-toluene-sulfónico	5 gs.	
Propilen glicol		38 gs. 0,5 mol

La mezcla reactiva se coloca en un balón de destilación de 250 cc y se mantiene a 160-165°C en una corriente constante de anhídrido carbónico. La velocidad del pasaje del anhídrido carbónico era de 2 burbujas por segundo. Se destiló durante 2 horas 30 minutos obteniendo la cantidad total de agua de 8cc. Después de 90' y habiendo destilado 6 cc de agua comienza a destilar a esa misma temperatura una mezcla de agua y gotas aceitosas. Esta última proveniente de la descomposición del catalizador. Posteriormente se volvió a destilar durante 90' más (N° 2460) con el mismo régimen de gas inerte, siendo la temperatura entre 165 hasta 170°C. La cantidad de agua obtenida era de 1ml. La resina tardó en licuarse en principio por la falta de agitación mecánica, más de 1 hora.

Se prosigue a destilar durante 2h.30 minutos obteniendo 1,6 cc de agua. Posteriormente se destila elevando la temperatura hasta 180-185°C, mediante la cual se consigue en 3h.30' la destilación de 3,8 cc de agua siendo el total destilado, en 10h.14' - 4 cc.

PREPARACION DE RESINA N° 6460

Se utilizó la fórmula anterior con la diferencia de pasar la corriente de anhídrido carbónico por una solución alcalina de hidroquinona al 5% que contiene 2% de hidróxido de sodio. La destilación comienza a 160-165°C obteniendo a la 1h.30': 5,4 cc, a las 2h.30': 6 cc. Se destila luego durante 2 hs. entre 165-170°C, destila agua sola, total 0,8 cc. Desprendimiento del anhídrido carbónico fue de 3 burbujas por segundo. Prosiguiendo la destilación a 180-185°C se obtiene un total de 7,6 ml. de agua y siendo la duración total de la destilación 8h. 30' en una experiencia posterior (12460) se agregan a la resina la cantidad de ácido sulfúrico equivalente a 5 gs. del ácido toluene-sulfónico: 1,26 gs. = 0,7 ml. de ácido sulfúrico concentrado (N° 13460) se prosigue a destilar entre 180-185°C con el mismo régimen de anhídrido carbónico obteniendo 4,7 ml. de agua en 2 h. 45' de destilación. En este momento se observa que la etserificación de la resina es aún incompleta. Se hicieron otras destilaciones (N° 14460) para ver si aumenta la cantidad de agua obteniendo 0,5 ml. En total en 12h.45' se obtuvieron 12,7 ml. Se observa una diferencia del 12% a favor del efecto catalítico del ácido orto-toluene-sulfónico.

ENSAYO DE POLIMERIZACION N° 18460

En un baño de agua a 100°C se calienta hasta su endurecimiento 4 muestras de la resina N° 1460 y 6460. Cada muestra está formada por la resina con endurecedor y por otra parte la resina con endurecedor y Estirol. Las proporciones son las utilizadas anteriormente, los ensayos van numerados del 1 al 4.- En 2 hs. de calentamiento y luego a 160°C no se ha observado endurecimiento. En vista del resultado obtenido se ha preparado otro endurecedor N°19460 formado:

Fosfato de tritresilo 12 gs.
Peróxido de benzóilo 8 gs.
Naftenato de cobalto 1 g.

Esta fórmula es similar al endurecedor N° 6459/1 pero no contiene estirol. En el endurecedor antes mencionado el componente peróxido se destruye en el curso del tiempo. Interviene en la reacción la sal cobáltica como agente reductor y aceptor de oxígeno.

El método correcto de utilizar el endurecedor de la fórmula sería: dividiéndolo en dos fracciones, uno que contenga el peróxido y la otra la sal cobáltica.

ENSAYO DE POLIMERIZACION N° 21460

- 1) Resina N°1460 5 gs.
Endurecedor 19460 0,2 gs.
- 2) Resina 1460 10 gs.
Endurecedor 19460 0,4 gs.
Estirol 2,8 gs.
- 3) Resina 6460 5 gs.
Endurecedor 19460 0,2 gs.
- 4) Resina 6460 5 gs.
Endurecedor 19460 0,2 gs.
Estirol 1,4 gs.

El método es el usual y en un poco más de 1 hora se observa el endurecimiento parcial del N° 3. El N° 2 se endurece en pocos minutos. Se hizo un ensayo de control con la resina poliéster CR comercial utilizando el mismo endurecedor en la proporción del 4% que en estas condiciones polimeriza a 100°C en menos de 5 minutos. En ensayos posteriores se aseguraron de que las muestras mencionadas no polimerizan, siendo mantenidas a 160°C por espacio de varias horas.

ENSAYO DE POLIMERIZACION N° 30460

Los tubos van numerados del 1 al 4, siendo el monómero utilizado el metacrilato de metilo utilizando siempre las mismas proporciones como en el caso de las polimerizaciones anteriores con estírol. Después de 30' de calentamiento no se ha observado endurecimiento. Las resinas utilizadas fueron las: 6460, 1460, 17360 y 17360. A continuación se hizo un ensayo de control con la resina Cristic utilizando el mismo endurecedor 19460 y metacrilato de metilo en la proporción de 28% alcanzando en 5' un endurecimiento y en 10' una polimerización total. Aún en el curso de un calentamiento posterior no se obtuvo la polimerización de las resinas mencionadas. En otro ensayo (N° 5560), se ensayaron fórmulas similares al ensayo 3) 19259 y el 2) 19259 utilizando el monómero mencionado y endurecedor en gestión. En un calentamiento prolongado el aspecto final de la resina es aún pastoso, siendo los números correspondientes N° 6 y 7.

LA UNION POLIESTER CON FIBRAS DE VIDRIO

Los valores excepcionales de la existencia mecánica a los cuales se llega por medio de la incorporación de las fibras de vidrio en resinas copolimerizadas de poliéster dependen fundamentalmente de la unión firme e indestructible entre la superficie de vidrio y poliéster.

Para que una fibra de vidrio sea utilizable para la finalidad mencionada debe ser fundamentalmente neutra.

Las resinas que entran en combinación con las fibras, deben tener un número de ácido comprendido entre los 60 y 20. Además deben poseer una resistencia buena a la humedad y agentes atmosféricos.

Las fibras o tejidos de vidrio vienen generalmente desde la fábrica de su producción provistas de ciertos aprestos: como dextrinas, lubricante catiónico, aceite vegetal hidrogenado, agente emulsionante no iónico, gelatina, y alcohol polivinílico.

Para remover los ingredientes mencionados se recurre generalmente a un tratamiento térmico entre 350-650°C. Para considerar completamente liberado de productos agregados la fibra de vidrio se considera si no tiene pérdida de calcinación mayor de 0,1%.

En el tratamiento mencionado se obtiene una pérdida de la resistencia a la rotura y la flexión del orden del 25 al 50%.

Los aprestos que mejor resultado dan como capa intermedia entre el poliéster y el vidrio son los siguientes:

- Vinil-tricloro-silano
- Dialil-dietoxil-silano
- Sales solubles de alil-siloxanol
- Idem de vinil-siloxanol.

El complejo de Werner: metacrilato-cloruro de cromilo es muy usual.

Además de los mencionados se procede a menudo con buen resultado de incorporar una solución de viscosidad reducida del mismo poliéster no saturado a la fibra de vidrio y se procede a polimerizarlo por acción del calor.

Posteriormente se le aplica el poliéster viscoso para formar el producto final.-

-----oOo-----

	Peso equivale- lente	Peso mole- cular	PF °C	PE °C	Fórmula
Anhidrido maleico	49,03	98,06	52,8	199,9	(CH) ₂ (CO) ₂ O
ácido maleico	58,04	116,07	130,5	135 [†]	(CH) ₂ (COOH) ₂ , cis
ácido fumárico	58,04	116,07	287	290	(CH) ₂ (COOH) ₂ , trans
Anhidrido succínico	50,04	100,07	119-120	131 (10mm)	(CH ₂) ₂ (CO) ₂ O
ácido Succínico	59,05	118,09	184	†	(CH ₂) ₂ (COOH) ₂
ácido Adípico	73,07	146,14	152		(CH ₂) ₄ (COOH) ₂
Anhidrido Ftálico	74,06	148,11	131	285	C ₆ H ₄ (CO) ₂ O
ácido Ftálico	83,07	166,13	206 [†]	-	C ₆ H ₄ (COOH) ₂
Anhidrido tetrahidro- ftálico	76,07	152,14	99-100		C ₆ H ₈ (CO) ₂ O
Anhidrido hexahidro- ftálico	77,08	154,16	35-36	158 (17mm)	C ₆ H ₁₀ (CO) ₂ O
Endometilene tetra- hidroftálico ANH	83,09	164,17	164-165		C ₇ H ₈ (CO) ₂ O
ácido Azelaico	94,06	188,12	106,5		(CH ₂) ₇ (COOH) ₂
ácido Sabáico	101,12	202,24	133		(CH ₂) ₈ (COOH) ₂
ácido Benzoico	122,12	122,12	122	249	C ₆ H ₅ COOH
Anhidrido tetracloro- ftálico	142,96	285,91	255-257		C ₆ Cl ₄ (CO) ₂ O
ácido Clorhidrato	194,43	388,86	208-210		C ₇ H ₂ Cl ₁₆ (CO) ₂ O
Glicerol	30,70	92,09		290	CH ₂ OHCH ₂ OH
Etilene glicol	31,04	62,07		197,2	HOCH ₂ CH ₂ OH
Penta eritritol	34,04	136,15	260		C(CH ₂ OH) ₄
Propilene glicol	38,05	76,09		188,2	CH ₃ CHOHCH ₂ OH
Butanodial- 1,4	45,06	90,12	19,5	221, 231	HO(CH ₂) ₄ OH
Dietilene glicol	53,06	106,12		244,5	O(CH ₂ CH ₂ OH) ₂
Trietilene glicol	75,08	150,17		280-90	(CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH) ₂
Isopropilenedene bis p-fenilene-oxipropanol ²	172,22 (189 +)	344,43 -	17		(CH ₃) ₂ O(C ₆ H ₄ - -OCH ₂ CHOHCH ₃) ₂

ESTADOS UNIDOS

- 2,475,731.(July 12,1949) Weith,G.S. (to Bakelite Corp). Copolymerization products of Styrene and Adduct Modified Glycol Maleate Resins.
- 2,479,486.(Aug.16,1949): Gerhart,H.L. (to Pittsburgh Plate Glass Co.) Addendum Copolymer.
- 2,480,928.(Sept.6, 1949): Hurdis, E.C. (to United States Rubber co.) Unsaturated Alkyd Resin Polymerization Promoter.
- 2,485,294.(Oct.18,1949): Kropa, E.L. (to American Cyanamid Co.). Copolymers of Tetrahydroabietyl Alcohol-Modified Unsaturated Alkyd Resins and Vinyl Compounds.
- 2,486,201.(Oct.25,1949): Patterson, D.G. (to American Cyanamid Co.) Laminating Resin.
- 2,491,409.(Dec.13,1949): Kropa, E.L. and Nyquist, A.S. (to American Cyanamid Co.) Copolymer of Unsaturates Fumarate - Alkyd Resin.
- 2,493,343,(Jan.3, 1950): Gerhart,H.L. (to Pittsburgh Plate Glass Co). Stabilization of Polymerizable Mixtures with Oxygen.
- 2,495,640.(Jan.24,1950): Muskat, I.E. (to Marco Chemicals Inc.). Molding Fiber-Reinforced Resinous Parts.
- 2,503,209.(April 4,1950): Nyquist, A.S. and Kropa, E.L. (to American Cyanamid Co.). Unsaturated Alkyd Treated with Unsaturated Isocyanate.
- 2,514,141.(July 4,1950): Phillips,D.S. (to American Cyanamid Co.) Polyester Resin Casting Adhesive.
- 2,516,309.(July 25,1950): Fraser, G.L. (to Monsanto Chemical Co.) Unsaturated Alkyd Casting Resins.
- 2,520,601.(Aug.29,1950): Lee, M.M. Polymerization Promoters.
- 2,521,575.(Sept.5,1950): Fisk, C.F. (to United States Rubber Co.) Copolymers of Maleic Alkyds and Monivinyl Compounds.
- 2,524,921.)Oct.10,1950): Minter, H.E. (to Westinghouse Electric Corp. Unsaturated Esters and Synthetic Resinous Products.
- 2,528,235.(Oct.3,1950): Loritsch,J.A. (to General Electric Co.) Coatings and Impregnating Compositions.
- 2,529,214.(Nov.7,1950): Harris, R.R. (to American Cyanamid Co.) Copolymerization of Unsaturated Alkyd Resins in the Presence of Aromatic Sulfonic Acid Promoter.

- 2,531,275.(Nov.21,1950): Jones, J.L. (to Libbey-Owens-Ford Glass Co.)
Polymerizable Unsaturated Esters.
- 2,532,475.(Dec.5,1950): Anderson, T.F. (to Libbey-Owens-Ford Glass CO)
Alkyd Resins Stabilized with N-Aryl-hidroxy 3-naohtamide.
- 2,532,498.(Dec.5,1950): Hoppens, H.A. (to Libbey-Owens-Ford Glass Co.)
Polymerizable Polyesters.
- 2,534,617.(Dec.19,1950): Mohrmann, H.W. (to Monsanto Chemical Co.)
Laminated Products.
- 2,537,375.(Jan.9, 1951): Simons, W.G. and Dafter,E.H.jr. (to American
Cyanamid Co.) Curing Polyester Resins.
- 2,543,635.(Feb.27,1951): Loritsch, J.A. (to General Electric Co.)
Polymerization in the Presence of an Organophosphorus Compound
as an Activator.
- 2,548,732.(Apr.17,1951): Weaver, W.I. (to Libbey-Owens-Ford Glass CO.)
Polymerized Polyester Resin Materials of Superior Water Resis-
tance and Electrical Properties.
- 2,550,114.(Apr.24,1951): Foster, N.C. (to Westinghouse Electric Corp.)
Resinous Copolymers of Castor Oil-Unsaturated Dicarboxylic Acid
Reaction Products and Polymerizable Vinyl Compounds.
- 2,551,352.(May 1, 1951): Tawney, P.O. (to United States Rubber Co.)
Interpolymers of Castor Oil Maleate.
- 2,553,325.(May 15,1951): Loritsch, J.A. (to General Electric Co.)
Acceleration of Polymerization of Polymerizable Materials.
- 2,554,471.(May 22,1951): Patterson, D.G. and Turner W.F. (to American
Cyanamid Co.) Polyester for Strain-Resistant Finishes on Veneers.
- 2,554,567.(May 29,1951): Gerhart, H.L. and Lycan, W.H. (to Pittsburgh
Plate Glass Co.). Peroxide-Polyester Catalyst Composition.
- 2,555,551.(June 5,1951): Kropa, E.L. (to American Cyanamid Co.)
Copolymers of p-Isopropenyltoluene and Unsaturated Alkyd Re-
sins.
- 2,562,140.(July 24,1951): Dafter, E.H.jr. (to American Cyanamid Co.)
Gelled Dispersions of Copolymer Resins.
- 2,566,206.(Aug.28,1951): Hyman, J.B. (to Catalin Copr. of America)
Copolymerization Catalyzed by Mixture of Peracetic Acid and
Another Organic Peroxide.
- 2,587,591.(Mar.4,1952): Busky. H.S. and Ward, W.L. (to United States
of America).Cotton Filled Structural Material and Process of
Preparing.

- 2,593,787.(Apr.22,1952): Parker,E.E. (to Pittsburgh Plate Glass Co.)
Stabilization of Polymerizable Unsaturated Dicarboxylic Acid
Polyesters and Their Mixtures with Vinylic Monomers.
- 2,595,625.(May 6,1952): Agnew,R.J. (to Texas Co.) Copolymers of
Polyesters and Conjugated Dienes.
- 2,596,162.(May 13,1952): Muskat, I.E. (to Marco Chemicals Inc.).
Polymerizing Fiber-Reinforced Resinous Materials.
- 2,598,663.(June 3,1952): Kropa, E.L. (to American Cyanamid Co.)
Copolymers of Unsaturated Alkyds and Acrylamide Compounds.
- 2,598,664.(June 3,1952): Kropa, E.L. (to American Cyanamid Co.)
Copolymers of Unsaturated Amido Compounds.

INGLATERRA

- 535,475.(April 10,1941): Rohn and Haas Co. Polymerizable Compounds.
- 540,167.(Oct.8, 1941): American Cyanamid Co. Insoluble Polymers.
- 540,168.(Oct.8, 1941): American Cyanamid Co. Resinous Compositions
and Methods of Preparing Same.

R E S I N A S A L I L I C A S

ESTADOS UNIDOS.

- 2,202,846.(June 4,1940): Garvey,B.S. and Alexander,C.H. (to B.F. Goodrich Co.) Copolymers of Polyallyl Esters and Polymerizable Unsaturated Compounds.
- 2,249,768.(July 22,1941): Kropa, E.L. (to American Cyanamid Co.) Allyl Esters.
- 2,273,89 .(Feb.24,1942): Pollack, M.A.-Muskat, I.E. and Strain, F. (to Pittsburgh Plate Glass Co.) Polymerizing Materials such as Diallyl Maleate.
- 2,275,467.(March 10,1942): Pollack, M.A.(Plate Glass Co.) Unsaturated Alcohol Esters.
- 2,296,823.(Sept.22,1943): Pollack,MA. and Chenicek, A.G. (to Pittsburgh Plate Glass Co.) Unsaturated Alcohol
- 2,311,327.(Feb.16,1943): Bladley, T.F. (to American Cyanamid Co.) Polymerization of Diallyl Esters.
- 2,332,896.(Oct.26,1944): D'Alelio, G.F. (to General Electric Co.) Synthetic Compositions Comprising Hidrolyzed, Acetulized and Ketalized Copolymers of Vinyl Acetate and Diallyl Ohthalate and the Like, Suitable for Electrical Insulation and Other Uses.
- 2,339,058.(Jan.11,1944): D'Alelio, G.F. (to General Electric Co.) Compositions Suitable for Coating Various Materials.
- 2,339,059.(Jan.11,1944): D'Alelio, G.F. (to General Electric Co.) Compositions Suitable for Coating Various Materials.
- 2,346,612.(April 11,1944): Rothrock, H.S. Allyl Ther of Diallyl Maleate
- 2,426,902.(Sept.2,1947): Seymour, R.B. (to Monsanto Chemical Co.) Higher Alkyl Esters of Chloromaleic Acid.
- 2,433,616.(Dec.30,1947): Marple, K.E. and Shokal, E.C. (to Shell Development Co.) Stabilized of Diallyl Esters of Dicarboxylic Acids.
- 2,437,962.(March 16,1948): Kropa, E.L. (to American Cyanamid Co.) Copolymers of Allyl Esters of Polybasic Acids with Saturated Monohydric Alcohol Esters of Unsaturated Polycarboxylic Acids.
- 2,446,314.(Aug.3,1948): Wagers,J.K. and Shokal, E.C. Soluble Polymers of Unsaturated Esters of Polycarboxylic Acids.

- 2,448,391.(Aug.31,1948): Pyle, J.J.(to General Electric Co.)
Alkenyl Silane Interpolymers.
- 2,472,434.(June 7,1949): Pechukas, A.(to Pittsburgh Plate Glass Co.)
Vinyl Esters of Polycarboxylic Acids.
- 2,476,922.(July 19,1949): Shokal, E.C., Whitehill, L.N. and Witten-
wyler, C.V. (to Shell Development Co.) Polymers of Glycidyl
Allyl Phthalate and Related Esters.
- 2,479,522.(Aug.16,1949): Strain, F. (to Pittsburgh Plate Glass Co.)
Maleic Anhydride Copolymers.
- 2,482,087.(Sept.20,1949): Foster, N.C. (to Westinghouse Electric Corp.)
Polymerization of Styrene and Monoallyl maleate.
- 2,484,415.(Oct.11,1949): Malm, C.G. and Bearden, La M.D. (to Eastman
Kodak Co.). Polyvinyl Dicarboxylic Acid Esters.
- 2,595,214.(May 6,1952): Adelson, D.E. and Dannenberg, H. (to Shell
Development Co.) Polymers of Allyl Alkyl Carbonates.
- 2,602,786.(July 8,1952): Luce, S.B. (to Swift & Co.) Maleic Anhydride
Copolymers.
- 2,603,625.(July 15,1952): Feagin, R.C. and Bandel, D. (to Mathieson
Chemical Corp.) Copolymers of Dichlorostyrene and Esters of
Olefinic polycrboxylic Acids.
- 2,613,201.(Oct.7,1952): Anderson, J.W., McCorney, J.W. and Ham, G.E.
(to Shell Development Co.) Concentration of Partially Poly-
merized Diallyl Phthalate.

I N G L A T E R R A

- 513,221.(Oct.6,1939): American Cyanamid Co., Polyesters.
- 548,137.(Sept.28,1942): American Cyanamid Co., Polyesters Resins.
- 552,228.(Mar.29,1943): E.I. du Pont de Nemours & Co. (to Imperial
Chemical Industries Ltd.) Manufacture and Polymerization of
Esters of Maleic Acid and Unsaturated Alcohols.

Handwritten notes:
11/11/52
and
11/11/52

Handwritten signature:
J. W. McCorney