



308058

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
FARBENFABRIKEN BAYER, Aktiengesellschaft,
de nacionalidad alemana, domiciliada en
LEVERKUSEN (Alemania); por: "PROCEDIMIENTO
PARA LA FABRICACION DE MASAS PRENSADAS
DE POLIESTER".

- Es conocida la práctica de fabricar masas prensadas de poliéster a partir de masas moldeables de poliéster, es decir, de soluciones conteniendo un catalizador de poliéster no saturado, polimerizable, en compuestos no saturados, monómeros, polimerizables en ellas, y cuerpos de relleno reforzadores, en particular fibras de vidrio, tales como esterás o tejidos de fibra de vidrio, o cuerpos de relleno en forma de polvo, que por calentamiento a presión y conformación pueden endurecerse en forma de valiosos cuerpos moldeados.
- 5.
10. Las masas prensadas de poliéster descritas, son sin embargo, difíciles de manejar en la práctica, ya que por lo regular carecen de superficies no pegajosas y las resinas de poliéster, a las

POOR
QUALITY

308058



12 EN

temperaturas necesarias para el endurecimiento por precipitación se filtrarían debido a la disminución de viscosidad, y se obtendrían productos endurecidos irregulares.

- Es conocido también evitar estos inconvenientes agregando uniformemente a las masas moldeables de poliester, antes de mezclar las con los cuerpos de relleno, pequeñas cantidades de óxido de magnesio en partículas finas. Pero las masas prensadas de poliester obtenidas de esta manera tienen todavía una serie de otros inconvenientes que dificultan su fabricación y su aplicación práctica. Así, principalmente la viscosidad aumenta sólo lentamente después de la adición del óxido de magnesio, por lo que las masas prensadas no llegan con frecuencia hasta después de varias semanas a espesarse en tal medida que no sean ya pegajosas y estén a punto de transformación. Esto significa que es necesario mantener una reserva indeseablemente grande y desfavorable en el caso de que estas masas prensadas tengan que fabricarse y transformarse continuamente. El empleo de semejantes masas prensadas de poliester se ve también impedido en gran manera por el hecho de que el aumento de viscosidad que se produce después de añadir el óxido de magnesio, no es reproducible con seguridad, es decir, que los tiempos de espesamiento son muy variables lo que, entre otras cosas, proporciona el riesgo de que partidas sueltas maduren demasiado y no puedan ser ya destinadas para una transformación perfecta.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Se ha descubierto ahora que pueden evitarse todos los inconvenientes apuntados, y obtenerse masas prensadas de poliester a partir de poliesteres no saturados, compuestos no saturados, monómeros, polimerizables en ellas, cuerpos de relleno así como catalizadores con contenido de óxido de magnesio, las cuales se espesan rápidamente y de modo reproducible en forma de productos no pegajosos, si para su fabricación se emplean, al menos en parte, poliesteres no saturados que han
- 25.



sido obtenidos por reacción de políesteres no saturados corrientes con compuestos de magnesio en tales cantidades, que incorporado en el poliester no saturado exista por lo menos como el 0,05 por ciento en peso de magnesio en forma de sal.

5. Las masas prensadas de poliester fabricadas de esta manera presentan sorprendentemente, sin que varíe notablemente el margen de tiempo de transformación, un acortamiento considerable del tiempo de espesamiento necesario para conseguir el estado no pegajoso, después de la adición del óxido de magnesio. (Por el concepto margen de tiempo de transformación debe entenderse el espacio de tiempo entre el momento de terminar la madurez de la mezcla y de empezar la formación de gel). En tanto que, por otra parte, los tiempos de espesamiento de las masas moldeables de poliester empleadas hasta ahora con óxido de magnesio, están sometidos además en cada caso a grandes fluctuaciones, las masas prensadas de poliester sugeridas por el invento espesan de modo bien reproducible y de esta manera se facilita una transformación mucho más racional.
- 10.
- 15.

- Por lo expuesto no era de prever que con las medidas adoptadas según la idea del invento y utilizando cualquier poliester no saturado se llegaría a fabricar masas prensadas de poliester rápidamente, no pegajosas y susceptibles de reproducción y de almacenamiento durante mucho tiempo.
- 20.

- Poliésteres no saturados corrientes en el sentido del invento son los productos con un contenido en restos de ácidos dicarboxílicos alifáticos α, β -no saturados de por lo menos aproximadamente 10 % molar, referido al contenido total en restos de ácidos carboxílicos que pueden obtenerse por policondensación de ácidos dicarboxílicos alifáticos α, β -no saturados, tales como ácido maleico, ácido monocloromaleico, ácido fumárico, ácido mesacónico, ácido itáconico, ácido
- 25.



- citracónico, ácido metacrílico dímero, etc., o sus ésteres o anhídridos o sus mezclas, eventualmente con alcoholes polivalentes no saturados, tales como etilenglicol, propandiol-1,3, butandiol-1,3, butandiol-1,4, buten-(2)-diol-1,4, hexandiol-1,6, etc, dietilenglicol,
5. éteres polialquilenglicólicos, éteres bis- β -hidroxialquílicos de compuestos dihidroxi aromáticos, tales como 2,2-bis-(4- β -hidroxialcoxifenil)-alcanos ó cicloalcanos, xililenglicoles, 1,3-dimetilolciclobutano, quinita, 2,2-bis-(hidroxiciclo-hexil)-alcanos o cicloalcanos, etc., eventualmente con adición de otros ácidos dicarboxílicos,
10. tales como ácido o-ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido tetracloroftálico, ácido endometilentetrahidroftálico, ácido hexacloroendometilentetrahidroftálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, etc, u otros alcoholes monovalentes o polivalentes o ácidos carboxílicos, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido de aceite de coco, ácido esteárico, ácido palmítico, ácido láurico, ácido trimelítico, glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritrita, alcohol alílico y éteres parciales de alcoholes alifáticos monovalentes y polivalentes, etc.
- 15.
20. Compuestos no saturados, monómeros, polimerizables son los compuestos de alilo y vinilo empleados corrientemente para la fabricación de masas moldeables de poliéster, por ejemplo estírol, estíroles sustituidos, tales como p-viniltoluol, ester del ácido acrílico y metacrílico así como ester alílico y vinílico, etc.
25. El contenido en poliésteres no saturados de las masas prensadas de poliéster según el invento puede oscilar dentro de amplios límites. Por lo general asciende aproximadamente al 10 hasta aproximadamente 90 por ciento en peso, de preferencia aproximadamente al 25 hasta aproximadamente 80 por ciento en peso, referido a los compues

308058



12

tos no saturados polimerizables.

- Los poliésteres no saturados pueden contener también en caso dado inhibidores corrientes, por ejemplo hidroquinona, butilcatecol terciario, benzoquinona, butilbenzoquinona di-terciaria y similares, en cantidades corrientes, por lo regular de aproximadamente 0,001 hasta aproximadamente 0,1 %.
- 5.

- Como compuestos de magnesio, que según el invento se hacen reaccionar con poliésteres no saturados, están indicados todos los compuestos de magnesio capaces de reaccionar con los poliésteres formando al mismo tiempo sales de magnesio. Ejemplos de tales compuestos de magnesio, además del óxido e hidróxido de magnesio, son sales magnesio de compuestos orgánicos, tales como formiato y acetato magnésico, sales magnésicas de ácidos acéticos halogenados, propionato y acetilacetato y acetoacetato magnésicos, y después
- 10.
- 15.
- carbonato magnésico, carbonato magnésico básico y alcoholato magnésico.

- Los compuestos de magnesio se hacen reaccionar convenientemente a alta temperatura con los poliésteres no saturados. Para ello, una mezcla del compuesto de magnesio y del poliéster no saturado, el cual tiene convenientemente un índice de acidez entre aproximadamente 10 y aproximadamente 100, se calienta eventualmente bajo remoción simultánea y en presencia de un gas inerte, durante un tiempo corto hasta temperaturas de unos 60 a unos 190°. Los compuestos de magnesio pueden agregarse a los poliésteres no saturados, en caso dado también durante su fabricación antes de terminar la policondensación. Los citados compuestos de magnesio pueden agregarse a los poliésteres no saturados bien como tales, o bien en forma de pastas o de otros preparados, que simplifiquen la mezcla de los componentes. Ejemplos de tales preparados son, por ejemplo, pastas de óxido de
- 20.
- 25.
- 30.
- magnesio y plastificantes, tales como dibutilftalato y similares.



Durante la reacción se produce un aumento de viscosidad cuya magnitud depende, entre otras cosas, de la polaridad del poliestero no saturado. En los poliésteres menos polares se observa un aumento de viscosidad mayor que en los que son más polares.

5. Si se trabaja a temperaturas más bajas que las señaladas, se necesita entonces varios días hasta la disolución total del compuesto de magnesio. A temperatura demasiado alta los poliésteres claros al principio se vuelven otra vez turbios separando al mismo tiempo precipitados que contienen metal, y pierden sus propiedades sugeridas por el invento. La temperatura a la que aparece por primera vez una turbidez, depende de la polaridad del poliestero no saturado. Así, por ejemplo, los poliésteres no saturados, muy polares, que contienen magnesio, con más de 1,1 moles de grupos éster por 100 g, pueden calentarse más de 8 horas hasta 180° sin que se produzca una turbidez, en
- 10.
15. tanto que los menos polares se enturbian ya a 140°.

- El contenido de magnesio de los poliésteres no saturados o de las masas moldeables de poliestero fabricadas con ellos, puede oscilar dentro de amplios límites; este contenido es dependiente de la respectiva composición del poliestero no saturado y del grado deseado del
20. aumento de viscosidad. De ordinario es suficiente que el contenido de magnesio del poliestero no saturado sea aproximadamente de 0,05 a 3,0, de preferencia aproximadamente 0,2 hasta aproximadamente 1,5 %.

- Los poliésteres no saturados que contienen magnesio obtenidos se disuelven, en caso dado juntamente con otros poliésteres no saturados exentos de magnesio, en compuestos no saturados, monómeros, polimerizables, o bien se mezclan entre sí soluciones de poliésteres no saturados sin o con magnesio en compuestos monómeros polimerizables.
25. Las masas moldeables de poliestero obtenidas se mezclan seguidamente con



- más cantidades de óxido de magnesio y al mismo tiempo, o un poco después, con un catalizador lo más estable posible a temperatura ambiente, pero que al calentarse suministra radicales que inducen a la polimerización, tales como peróxido de benzoilo, peróxido de dicumol,
5. peróxido de hidrocumol, peróxido de hidrobutilo terciario, peróxido de butilo di-terciario, butilperbenzoato terciario, dinitrilo de ácido azodiisobutírico o pinakonas formadoras de radicales activos, tales como benzopinakona, en cantidades de aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 5 por ciento en peso. También pueden emplearse ventajosamente mezclas de varios catalizadores de endurecimiento.
- 10.

Las cantidades de óxido de magnesio que hay que agregar todavía a las masas moldeables de poliéster a base de poliésteres no saturados dependen asimismo de las condiciones mencionadas anteriormente, y por ello pueden oscilar dentro de amplios límites. Por lo regular es suficiente una adición de aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 10 por ciento en peso de óxido de magnesio, referido al peso total de la masa moldeable de poliéster.

15.

Las mezclas se emplean inmediatamente después en cantidades corrientes para la impregnación de los cuerpos de relleno, tales como greda, caolin, tierra de infusorios, talco, cuarzo en polvo y similares, o fibras y tejidos, en particular fibras de vidrio y madejas, es-

20. teras y tejidos de fibra de vidrio.

Las masas prensadas de poliéster obtenidas de esta manera ya no son pegajosas al cabo de poco tiempo, y por calentamiento pueden transformarse por presión y conformación, como de costumbre, en cuerpos

25. moldeados de toda clase.

Los datos sobre cantidades indicados en los ejemplos siguientes son partes en peso y tantos por ciento en peso.

308058



12 1955

Ejemplo 1:

5. En un total de 6 ensayos se esterifican cada vez 19,9 moles de anhídrido maleico, 5,1 moles de anhídrido ftálico, 15,0 moles de butandiol-1,3 y 10,85 moles de etilenglicol en forma de un poliéster no saturado del índice de acidez 35, cuya solución al 65 % en estírol a 20° tiene una viscosidad de unos 1100 cP. La estabilización de los poliésteres exentos de monómeros se realiza con 0,01 % de hidroquinona.

10. a) En un total de 3 ensayos se mezclan cada vez 3000 partes de cada uno de los poliésteres con sendas 21 partes de "óxido de magnesio ligero, puro", y bajo remoción simultánea y haciendo pasar una corriente de nitrógeno se calientan en una hora a 150 hasta 155° y se mantienen en esta temperatura durante 0,5 horas, con lo que la mezcla inicialmente turbia se transforma en una masa fundida clara. Después del enfriamiento hasta 110° se disuelven 15. los productos cada vez en un 65 % en estírol. Las masas moldeables de poliéster obtenidas tienen a 20° una viscosidad de unos 3400 cP.

20. De estos productos se determinaron los tiempos de espesamiento con óxido de magnesio. A este fin unas muestras de los productos con 1,5 % de "óxido de magnesio ligero, puro" fueron trituradas en un molino de cilindros y almacenadas a 20°. Por tiempo de espesamiento debe entenderse aquí el tiempo que tarda la masa en 25. alcanzar una viscosidad de 30 millones cP. A este valor los productos son generalmente no pegajosos. El resultado de estas mediciones que fueron realizadas con un viscosímetro de rotación, se reproducen en el cuadro siguiente:

CUADRO 1

308058



Tiempos de espesamiento con 1,5 % de óxido de magnesio de las masas moldeables de poliester conteniendo magnesio, preparadas con arreglo al ejemplo 1a):

	Contenido en magnesio total	Tiempo de espesamiento	
5	Ensayo 1	1,16 %	4 días
	Ensayo 2	1,16 %	3 días
	Ensayo 3	1,16 %	3 días

10. b) Para fines de comparación, en otros 3 ensayos en total se determinaron de la misma manera los tiempos de espesamiento de masas moldeables de poliester con un contenido del 65% en materia sólida, fabricadas a partir de los anteriores poliésteres exentos de magnesio por solución en estírol. El espesamiento se efectuó siempre por adición de 1,95 % de óxido de magnesio, por lo que los ejemplos de comparación tenían los mismos contenidos totales en magnesio que las masas moldeables de poliester en el cuadro 1.

15. Los tiempos de espesamiento obtenidos se indican en el cuadro siguiente:

CUADRO 2

20. Tiempos de espesamiento con 1,95 % de óxido de magnesio de las masas moldeables de poliester exentas de magnesio, preparadas con arreglo al ejemplo 1b):

	Contenido en magnesio total	Tiempo de espesamiento	
25	Ensayo 4	1,16 %	9 días
	Ensayo 5	1,16 %	8 días
	Ensayo 6	1,16 %	14 días

308058



Ejemplo 2 :

- En un total de 5 ensayos se esterifican cada vez 15,5 moles de anhídrido maleico, 9,5 moles de anhídrido ftálico, y 25,6 moles de 1,2-propilenglicol al estado de un poliéster no saturado del índice de acidez 42, cuya solución al 65 % en estírol a 20° tiene una viscosidad de unos 1200 cP. La estabilización de los poliésteres exentos de monómeros se realiza con 0,01 % de hidroquinona.
5. a) En un total de 3 ensayos se calientan en una hora a 150 hasta 155° cada vez 3000 partes de cada uno de los poliésteres con 21 partes de "óxido de magnesio ligero, puro" bajo remoción simultánea y haciendo pasar una corriente de nitrógeno, y se conservan durante una hora a esta temperatura con lo que la mezcla inicialmente turbia se convierte en una masa fundida clara. Después del enfriamiento hasta 110° se disuelven los productos claros cada vez en un 65% en estírol. Las masas moldeables de poliéster obtenidas tienen a 20° una viscosidad de unos 3400 cP.
- 10.
- 15.

De estos productos se determinaron los tiempos de espesamiento con óxido de magnesio. A este fin unas muestras de los productos con 1,5 % de "óxido de magnesio ligero, puro" fueron trituradas en un molino de cilindros y almacenadas a 20°.

20.

CUADRO 3

Tiempos de espesamiento con 1,5 % de óxido de magnesio de las masas moldeables de poliéster conteniendo magnesio, preparadas con arreglo al ejemplo 2a):



	Contenido en magnesio total	Tiempo de espesamiento
Ensayo 1	1,16 %	10 días
Ensayo 2	1,16 %	11 días
Ensayo 3	1,16 %	12 días

5.

b) Para fines de comparación, en otros 2 ensayos se determinaron de la misma manera los tiempos de espesamiento de las masas moldeables de poliester con 65 % de materia sólida, fabricadas a partir de los poliesteres exentos de magnesio citados más arriba, por solución en estírol. El espesamiento se realizó siempre por adición de 1,95 % de óxido de magnesio. Los resultados se reproducen en el cuadro 4:

10.

CUADRO 4

Tiempos de espesamiento con 1,95 % de óxido de magnesio de las masas moldeables de poliester libres de magnesio, preparadas con arreglo al ejemplo 2b):

15.

	Contenido en magnesio total	Tiempo de espesamiento
Ensayo 5	1,16 %	29 días
Ensayo 6	1,16 %	16 días

20.

Ejemplo 3:

25.

a) En 3 ensayos en total se calientan cada vez en una hora a 150 hasta 155° 2500 partes de diferentes poliesteres preparados conforme al ejemplo 1, con sendas 15 partes de "óxido de magnesio



5. ligero, puro" bajo remoción simultánea y haciendo pasar una corriente de nitrógeno, y se conservan media hora a esta temperatura. Después del enfriamiento hasta 110° se disuelven los productos claros cada vez en un 65 % en estiro1. Las masas moldeables de poliester obtenidas tienen a 20° una viscosidad de unos 2400 cP.

De estos productos se determinaron los tiempos de espesamiento con óxido de magnesio. A este fin unas muestras de los productos con 1,91 % de "óxido de magnesio ligero, puro" fueron trituradas en un molino de cilindros y almacenadas a 20°.

CUADRO 5

10.

Tiempos de espesamiento con 1,91 % de óxido de magnesio de las masas moldeables de poliester conteniendo magnesio, preparadas con arreglo al ejemplo 3a):

	Contenido en magnesio total	Tiempo de espesamiento
15. Ensayo 1	1,36 %	4 días
Ensayo 2	1,36 %	4 días
Ensayo 3	1,36 %	4 días

20.

b) Para fines de comparación, en otros 3 ensayos en total se determinaron los tiempos de espesamiento, de la misma manera, de masas moldeables de poliester con 65 % en materia sólida, fabricadas a partir de los correspondientes poliesteres libres de magnesio por solución en estiro1. El espesamiento se efectuó siempre por adición de 2,3 % de óxido de magnesio. Los resultados se reproducen en el cuadro 6.



GUADRO 6

Tiempos de espesamiento con 2,3 % de óxido de magnesio de las masas moldeables de poliéster libres de magnesio según el ejemplo 3b):

	Contenido en magnesio total	Tiempo de espesamiento
5.		
Encayo 4	1,36 %	7 días
Encayo 5	1,36 %	7 días
Encayo 6	1,36 %	8 días

10. Estos ejemplos muestran el espesamiento más rápido y mejor reproducible de las masas moldeables de poliéster fabricadas según la idea del invento con óxido de magnesio, a idéntico contenido en magnesio total. Si a estos productos, juntamente con el óxido de magnesio o después de su adición se agregan catalizadores de endurecimiento así como fibras o tejidos y, en caso dado, todavía otras sustancias de relleno, una vez transcurrido el tiempo de espesamiento se obtienen masas prensadas de poliéster no pegajosas, que por calentamiento pueden comprimirse en pocos minutos en forma de piezas moldeadas infusibles. Los tiempos de espesamiento conseguidos por adición de óxido de magnesio, con arreglo a los ejemplos anteriores, no se ven influidos por la presencia de catalizadores de endurecimiento.
- 15.
- 20.

N O T A

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

25. 1.- Procedimiento para la fabricación de masas prensadas de poliéster, caracterizado porque, conteniendo las citadas masas poliésteres no saturados, compuestos monómeros, no saturados, poli-



merizables en ellas, sustancias de relleno, catalizadores así como óxido de magnesio, como poliésteres no saturados contienen, al menos en parte, los poliésteres no saturados que han sido obtenidos por reacción de poliésteres no saturados corrientes con compuestos de magnesio, en tales cantidades que el poliester no saturado contenga incorporado en forma de sal, por lo menos aproximadamente un 0,05 por ciento en peso de magnesio.

5. 2.- "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE MBSAS PRENSADAS DE POLIESTER".

10. Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva que consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12 ENE, 1905

CARLOS FERNANDEZ GONZALEZ
P. P.