REF.: Case Nº 3120. USSN. 260.937

415616

27 ABR 1975

FO 9-12-75

Int. Cl.²: C08F

NUMERO 415.616

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: HOOKER CHEMICAL CORPORATION

RESIDENCIA: NIAGARA FALLS/ NEW YORK/ ESTADOS UNIDOS.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIESTERES CURABLES, MOLDEABLES Y REFORZADOS MEJORADOS.

Prioridad: Patente estadounidense n.° 260.937 del 8-6-72

1.a.

27 AGO 1973

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a mejoras en la técnica de preparación de poliésteres reforzados moldeables, caracterizados por estar exentos de pegajosidad y por su poca o ninguna tendencia a encoger durante el curado de los mismos y a composiciones de poliéster que, cuando están curadas, producen artículos moldeados con mayor regularidad superficial, es decir "bajo perfil" o poca variación en la regularidad superficial. Más especialmente, se refiere a composiciones de poliéster polimerizables que comprenden una mezcla compatible de un poliéster α,β-insaturado, un monómero α,β-etilénicamente insaturado copolimerizable con aquél y un poliéster saturado que contiene grupos terminales de ácido carboxílico y con un índice de hidroxilo inferior a 10 aproximadamente.

Se conoce desde hace tiempo la preparación de poliésteres lineales por reacción de alcoholes dihídricos y ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados y se sabe que estos poliésteres insaturados son susceptibles de polimerización por adición con monómeros insaturados para formar polímeros termoendurecibles. Estos tipos de copolímeros están ampliamente descritos en la técnica, por ejemplo, en la patente estadounidense nº 2.255.313 de Ellis y otros.

También se sabe mezclar estos poliésteres lineales, etilénicamente insaturados, con monómeros etilénicamente insaturados, como estireno, y calentar la mezcla resultante, en presencia de un catalizador, por ejemplo una sustancia generadora de radicales libres, para efectuar la copolimerización. Este tipo de reacción ha sido discutido en numerosas patentes, incluída la de Ellis, antes mencionada y en la bibliografía científica, v.g. Industrial and Engineering Chemistry,

Diciembre 1939, pág. 1512.

Se ha sugerido añadir a la mezcla anterior de poliéster insaturado y monómero copolimerizable, un poliéster lineal no polimerizable o saturado, cuya mezcla puede ser polimerizada o curada hasta un estado prácticamente infusible y con ello obtener productos de mayor resistencia a la tracción y a la flexión: véase, por ejemplo, la patente estadounidense nº 2.856.378 de Lundberg.

Estas composiciones de poliéster son reforzadas frecuentemente con cargas tales como fibra de vidrio, ya sea en forma de mechas o mantas y los productos moldeados a partir de las mismas han encontrado amplia aplicación en la industria, por ejemplo en paneles para pavimentos, para carrocerías de automóvil o parte de las mismas, cápsulas de aparatos, cascos de barcos y similares.

Sin embargo, en la formación de artículos configurados con estas composiciones plásticas reforzadas, surgen dificultades debido a que las fibras inicialmente sumergidas dentro de la resina líquida no curada tienen tendencia a sobresalir de la superficie haciendo que el objeto, después de moldeada y curada la resina, presente irregularidades superficiales. Además, cuando las composiciones gelifican formando composiciones curadas termoendurecibles, se produce un encogido y la pieza curada frecuentemente desarrolla fisuras muy pequeñas o "microfisuras". Este encogido, microfisuras e irregularidades superficiales son especialmente indeseables cuando se requiere un artículo moldeado con una superficie muy lisa. El encogido da lugar a la separación de zonas diminutas de la superficie del producto curado de la superficie del molde, con el resultado de que la superficie presenta

pequeñas irregularidades o desigualdades y no es de la lisura deseada. El artículo moldeado no puede reproducir con precisión las dimensiones y las características superficiales del molde y da lugar al rechazo de la pieza o a costosas operaciones de acabado, v.g. múltiples operaciones de arenado y similares. Estas irregularidades de la lisura superficial se determinan fácilmente mediante un examen del perfil de la superficie y por ello los artículos moldeados con una superficie verdaderamente lisa han sido denominados piezas moldeadas de "perfil bajo". Además, la mezcla de poliéster polimerizable es difícil de manejar, ya que es adhesiva o pegajosa. Así, cuando se transforma en artículos preformados tales como prepregs, mezclas para el moldeo de láminas o varillas extruídas, los artículos preformados son de manipulación y almacenamiento difíciles debido a la naturaleza pegajosa de los materiales.

Se han realizado diversos intentos para resolver los problemas citados. Así, los problemas producidos por la separación de las fibras reforzantes de la resina sin curar han sido reducidos mediante el espesamiento químico de la resina no curada por adición de óxido magnésico (patente estadounidense 2.628.209) o de hidróxido cálcico o magnésico (patente estadounidense 2.568.331 de Frelette y patente estadounidense 3.431.320 de Baum y colaboradores).

Aunque se ha intentado reducir el encogimiento que experimentan estas composiciones polimerizables por curado, por ejemplo por incorporación a dichas composiciones de aditivos termoplásticos como poli(metacrilato de metilo), poli(cloruro de vinilo), poliésteres saturados con grupos hidroxilo terminales y similares, estos intentos no han tenido un

1975

éxito completo. Así, han fallado en reducir significativamente el encogido por curado o han comunicado al producto curado unas propiedades físicas indeseables tales como pequeña dureza, baja resistencia a los impactos, escasa adhesión de la pintura y similares.

Además, estas composiciones, como ya se ha indicado, no son satisfactorias para uso en la técnica de moldeo de materiales plásticos reforzados, recientemente puesta a punto, consistente en preparar una mezcla para el moldeo en láminas. En esta técnica, la mezcla curable es comprimida o preformada entre láminas de poliolefina, v.g. filme de polietileno o de polipropileno y el filme es arrancado de las láminas preformadas de las composiciones de poliéster curables inmediatamente antes del moldeo. En muchos casos, el filme de poliolefina no puede ser separado limpiamente de la lámina de resina de poliéster debido al carácter pegajoso de esta última, resultante de la inclusión del poliéster saturado terminado en hidroxilo. Esto es altamente indeseable ya que complica la separación del filme de poliolefina. Como en esta técnica es convencional preparar la lámina y almacenarla o transportarla antes del moldeo, este estado pegajoso o adherente es evidentemente indeseable.

Por consiguiente, un objeto principal de esta invención es proporcionar composiciones de poliéster adecuadas para la preparación de artículos moldeados de perfil bajo, que en el estado precurado no son pegajosas.

Otros objetos y ventajas de esta invención resultarán evidentes de la siguiente descripción del invento.

COMPENDIO DE LA INVENCION

De acuerdo con esta invención, se ha encontrado que

415616

se obtienen nuevas composiciones de poliéster curables o polimerizables mezclando componentes que comprenden:

1) por lo menos un poliéster saturado, terminado en grupos carboxilo, con un peso molecular de 2000 a 25.000 aproximadamente y un índice de acidez de 2 a 40 aproximadamente y un índice de hidroxilo inferior a unos 10;

2) por lo menos un poliéster α,β-etilénicamente insaturado de componentes que comprenden un diol y un compuesto dicarboxílico α,β-etilénicamente insaturado y

3) un monómero α,β-etilénicamente insaturado, copolimerizable con dicho poliéster insaturado, comprendiendo dicha composición por lo menos alrededor de 5 partes en peso de dicho poliéster saturado y por lo menos alrededor de 30 partes en peso de dicho poliéster insaturado por cada 100 partes de la mezcla de poliésteres y monómero.

Además se ha encontrado que estas mezclas curables pueden ser preformadas, es decir, pueden prepararse mezclas para moldeo en láminas a partir de las mismas, que son sustancialmente no pegajosas. Además, estas composiciones pueden ser curadas con poco o ningún encogimiento durante el curado. Las composiciones de poliéster curables pueden ser curadas en moldes para obtener artículos moldeados con características superficiales verdaderamente lisas, exentas de microfisuras y de otras imperfecciones de la superficie.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

De acuerdo con esta invención, se proporcionan composiciones de poliéster polimerizables, que comprenden:

1) un poliéster saturado, terminado en un grupo carboxilo, con un peso molecular de 2000 a 25.000 aproximadamente y preferiblemente alrededor de 5000 a 10.000 y un índice

de acidez de 2 a 40 aproximadamente, de preferencia de 5 a 30 aproximadamente y un índice de hidroxilo inferior a 10 aproximadamente, de preferencia inferior a 5;

2) un poliéster α,β-etilénicamente insaturado, formado por reacción de un diol con un ácido dicarboxílico α,β-etilénicamente insaturado y

3) un monómero α,β-etilénicamente insaturado, copolimerizable con dicho poliéster insaturado, preferiblemente estireno. El poliéster saturado se encuentra en la proporción de por lo menos 5 partes en peso de la citada composición que comprende los poliésteres y el monómero, preferiblemente en una proporción del orden de 10 a 20 partes en peso. El poliéster insaturado se encuentra en una proporción de por lo menos 30 partes en peso, preferiblemente alrededor de 35 a 70 partes en peso, por cada 100 partes de la mezcla de poliésteres y monómero copolimerizable.

Preferiblemente, y en especial cuando las composiciones de esta invención han de ser utilizadas para la preparación de mezclas para moldeo en láminas, se incluye un agente espesador inorgánico. Estos agentes espesadores son conocidos en esta técnica y entre los agentes típicos citaremos el óxido magnésico, óxido cálcico, hidróxido cálcico, hidróxido magnésico, carbonato magnésico básico y mezclas de los mismos. Solo son necesarias cantidades relativamente pequeñas de estos agentes, por ejemplo desde alrededor de 0,5 a 15 partes en peso y preferiblemente de 1 a 7 partes en peso, calculado sobre el peso de la mezcla de poliésteres y monómero. Pueden utilizarse cantidades mayores o menores según el grado de espesamiento deseado.

Es especialmente conveniente y por lo tanto se prefie-

re seleccionar los poliésteres, saturados e insaturados, de manera que cuando se mezclan con el monómero copolimerizable la mezcla resultante es compatible antes de ser curada. Así, la mezcla forma una solución transparente pero, cuando se cura, en presencia de un catalizador de radicales libres, el producto curado es una mezcla incompatible, es decir, el producto curado se vuelve opaco. Se ha encontrado que las mezclas polimerizables de estas propiedades dan lugar a productos moldeados de características de perfil bajo superiores.

Las composiciones de esta invención pueden ser mezcladas con cargas como carbonato cálcico, agentes de desmoldeo, como estearato de calcio o de cinc, catalizadores de polimerización por radicales libres como perbenzoato de terc-butilo y fibras de vidrio. Preferiblemente la mezcla es preformada por compresión entre láminas de filme de polietileno para preparar las mezclas para moldeo en láminas. Después de un periodo necesario de maduración a la temperatura ambiente o por encima de la misma, se retira la mezcla de moldeo en láminas preformadas y el filme de polietileno puede ser arrancado limpiamente de la masa polimerizable.

Alternativamente, la mezcla reforzada cargada puede ser moldeada directamente en una prensa adecuada en forma de "mezcla de moldeo en masa". Si se desea, la composición de moldeo puede ser extruída a través de un troquel adecuado en forma de varilla, la varilla extruída puede ser cortada en gránulos o virútas del tamaño deseado y los gránulos o virutas pueden ser transferidos a una prensa de moldeo adecuada y calentados allí bajo compresión para curar la composición.

Como ya se ha indicado, cuando las composiciones polimerizables han de ser utilizadas para preparar mezclas o

AGO. 1975

extrusiones para el moldeo en láminas, se prefiere incorporar a la composición polimerizable un agente espesador inorgánico. De esta forma, se obtienen mezclas y extrusiones de moldeo en láminas en estado no pegajoso, lo que permite que el filme de poliolefina sea fácilmente arrancado de la mezcla y proporciona una lámina no pegajosa con buena integridad y, en general, simplifica las propiedades de manipulación de las piezas preformadas.

Los poliésteres saturados con grupos carboxilo terminales utilizados en las composiciones de esta invención difieren de los poliésteres saturados más convencionales de la técnica anterior. Estos últimos poliésteres son preparados generalmente por reacción de un equivalente molar de un ácido dicarboxílico con un equivalente molar, o un exceso, de un poliol. La condensación se prosigue hasta que se obtiene una reacción prácticamente completa, indicada por el índice de acidez de la masa de reacción, es decir, hasta que se obtiene un índice de acidez comprendido aproximadamente entre 5 y 40, según el peso molecular deseado. Esta reacción puede ser indicada por la siguiente ecuación general:

$$HOOC\text{-}R\text{-}COOH + HO\text{-}R'\text{-}OH \longrightarrow$$

$$HOOC\text{-}R\text{-}COO\text{-}R'\text{-}O[OCRCOOR'O]_nH + xH_2O$$

(siendo R y R' restos orgánicos del ácido dicarboxílico y del poliol o diol, en este caso, respectivamente y n es el número de unidades poliéster periódicas en la cadena).

Como ya se ha indicado, los poliésteres convencionales de la técnica anterior contienen esencialmente un grupo carboxilo terminal y un grupo hidroxilo terminal. Como resultará evidente para los expertos en esta técnica, utilizando un exceso de diol, el poliéster resultante contendrá esen-

415616

cialmente dos grupos hidroxilo terminales y prácticamente ningún grupo carboxilo terminal.

Los poliésteres saturados que contienen grupos carboxilo terminales se obtienen por reacción de un poliéster convencional con un ácido o anhídrido policarboxílico adicional suficiente, que puede ser el mismo ácido policarboxílico utilizado en la preparación del poliéster convencional u otro diferente, para reaccionar con los grupos hidroxilo terminales del poliéster. Esta reacción puede ser seguida determinando el índice de hidroxilo de la masa de reacción. Como esta reacción raras veces llega a ser completa, para los fines de esta invención es suficiente llevar a cabo la reacción hasta el punto en el que el índice de hidroxilo de la masa de poliéster es inferior a 10. La reacción puede ser ilustrada por la siguiente ecuación general:

$$HOOC\text{-}R''\text{-}COOH + HOOCRCOOR'O[OCRCOOR'O]_nH \longrightarrow$$
$$HOOCRCOOR'O[OCRCOOR'O]_nOCR''COOH + x\ H_2O$$

(siendo R" un residuo orgánico, igual o diferente de R).

Como se ha indicado, los grupos terminales del producto poliéster saturado son grupos carboxilo y prácticamente no contienen ningún grupo hidroxilo terminal, como indica el índice de hidroxilo extraordinariamente bajo, es decir inferior a 10 aproximadamente.

Por consiguiente, en esta memoria el término "poliéster saturado terminado en grupos carboxilo" se refiere a los poliésteres saturados cuyos grupos terminales son prácticamente todos grupos ácido carboxílico y prácticamente ninguno de ellos es un grupo hidroxilo. Estos poliésteres saturados tienen un peso molecular medio de 2000 a 25.000 aproximadamente, un índice de acidez de 2 a 40 aproximadamente

y un índice de hidroxilo inferior a 10 aproximadamente.

Los poliésteres saturados con grupos carboxilo terminales se preparan haciendo reaccionar primero unas cantidades prácticamente equimoleculares de por lo menos un ácido policarboxílico, preferiblemente un ácido dicarboxílico, con por lo menos un poliol, preferiblemente un diol, hasta que el índice de acidez de la masa de reacción se encuentra dentro del intervalo deseado, preferiblemente de 20 a 40 aproximadamente. Después el producto poliéster se hace reaccionar con un ácido o anhídrido policarboxílico, que puede ser igual o diferente del utilizado previamente y de preferencia es un ácido o anhídrido dicarboxílico, en cantidad suficiente para reaccionar prácticamente con la totalidad de los grupos hidroxilo terminales en el poliéster original. Esta última reacción se lleva a cabo hasta que el índice de hidroxilo de la masa de reacción es inferior a 10 aproximadamente y el índice de acidez está dentro del intervalo deseado.

Como dioles típicos, alifáticos y aromáticos, que pueden ser utilizados para preparar el componente poliéster saturado de la invención, mencionamos a título de ejemplo los siguientes:

etilenglicol
propanodiol-1,2
propanodiol-1,3
butanodiol-1,4
hexanodiol-1,6
dietilenglicol
dipropilenglicol y sus homólogos superiores
neopentilglicol

2,2,4-trimetilpentanodiol

bifenoles oxialquilados, como bifenol A oxietilado

dimetilolciclohexano.

Los dioles generalmente contienen de 2 a unos 25 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a unos 8 átomos de carbono. También se consideran las mezclas de estos y otros dioles equivalentes. Además, también puede utilizarse un diol como uno de los ilustrados anteriormente en mezcla con pequeñas cantidades, inferiores a aproximadamente el 20 % en peso, de un poliol como glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol y similares.

Los ácidos o anhídridos dicarboxílicos adecuados para la preparación del componente poliéster saturado de la composición de este invento comprenden los siguientes, a título ilustrativo:

ácido oxálico

ácido succínico

ácido glutárico

ácido adípico

ácido pimélico

ácido subérico

ácido azeláico

ácido sebácico

ácido o-ftálico

ácido isoftálico

ácido tereftálico

ácido tetrahidroftálico

ácido hexahidroftálico

ácido tetracloroftálico

ácido tetrabromoftálico

ácido endometilentetrahidroftálico ("ácido nádico")

ácido metil-endometilentetrahidroftálico ("ácido metil-nádico")

ácido hexacloroendometilentetrahidroftálico, también conocido por "ácido cloréndico" y compuestos similares descritos en la patente estadounidense 2.779.701, que se incorpora aquí a título de referencia.

Los ácidos carboxílicos generalmente contienen de 2 a unos 20 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a unos 12 átomos de carbono. También se consideran las mezclas de estos y otros ácidos dicarboxílicos equivalentes. Cuando existan, también pueden utilizarse los anhídridos o haluros de ácido de estos y otros ácidos dicarboxílicos equivalentes.

Los poliésteres insaturados considerados para uso en las composiciones de esta invención son muy conocidos. Como es sabido, también estos poliésteres se obtienen por reacción de un diol, como los que han sido definidos e ilustrados anteriormente, y un ácido dicarboxílico α,β-etilénicamente insaturado como ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido aconítico y similares. Si se desea, el polímero insaturado puede ser preparado empleando los anhídridos o haluros de ácido, cuando se disponga de ellos, de los ácidos dibásicos antes citados o mezclas de estos ácidos y ácidos equivalentes junto con un ácido o anhídrido igual o diferente. También se considera sustituir una parte del ácido insaturado o del anhídrido por un ácido saturado o una mezcla de ácidos saturados como ácido o-ftálico, ácido isoftálico, ácido tetracloroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido tetrabromoftálico, ácido hexacloro-

endometilentetrahidroftálico, los anhídridos de estos ácidos si se dispone de ellos y similares.

El uso de ácidos dicarboxílicos halogenados de esta manera es especialmente conveniente, ya que los productos resultantes poseen un alto grado de retraso de la combustión.

Los monómeros α,β-etilénicamente insaturados que son copolimerizables con el poliéster insaturado son conocidos en esta técnica y generalmente contienen un grupo $CH_2=C<$. Son ilustrativos de los monómeros adecuados los siguientes:

estireno
o-cloroestireno
viniltolueno
divinilbenceno
ftalato de dialilo
diacetonacrilamida
metacrilato de metilo
acrilato de n-butilo
acetato de vinilo
propionato de vinilo
fumarato de dialilo

y mezclas de estos y otros monómeros equivalentes. Entre estos, generalmente se prefiere el estireno.

La cantidad de este monómero utilizada está comprendida generalmente entre 10 y 65 %, preferiblemente entre alrededor de 20 y 50 %, del peso de la mezcla de poliésteres y monómero.

Las composiciones de poliéster pueden contener, por regla general, inhibidores conocidos para impedir la polimerización prematura, tales como p-benzoquinona, 2,5-di-terc-butilquinona, hidroquinona, terc-butilpirocatecol, 4-etil-

AGO. 1975

pirocatecol, compuestos de cobre, derivados de hidroxilamina y similares.

La mezcla de poliésteres saturados e insaturados y monómero puede contener un espesador, por ejemplo óxido magnésico, hidróxido magnésico, carbonato magnésico básico e hidróxido cálcico. El óxido cálcico puede ser utilizado para sustituir a una parte del hidróxido y cuando se usa, aumenta la eficacia del espesador, como se describe en la patente estadounidense 3.431.320. La cantidad de espesador utilizada no es crítica y generalmente está comprendida entre 0,5 y 3 % de la mezcla de poliésteres y monómero.

Se utiliza un iniciador de radicales libres para catalizar la copolimerización del poliéster insaturado y el monómero insaturado. Se conoce el uso de un peróxido orgánico para iniciar la copolimerización y son ejemplos típicos de estos peróxidos el perbenzoato de terc-butilo, peróxido de benzoilo, peróxido de metil-etil-cetona, peróxido de lauroilo, peróxido de cumeno y similares. Pueden utilizarse otras sustancias generadoras de radicales libres, como 2,2'-azo-bis-isobutironitrilo, como las descritas en la patente estadounidense 2.255.313 que se incorpora aquí a título de referencia.

La composición polimerizable preparada de acuerdo con esta invención contiene componentes adicionales que son generalmente convencionales en la técnica de los plásticos reforzados. Así, se incorporan a la mezcla por métodos conocidos cargas como óxido de aluminio hidratado, talco, arcillas, carbonato cálcico, polvos y fibras de asbestos, cuarzo en polvo, kieselguhr y similares, lubricantes de los moldes y agentes de desmoldeo tales como estearato de calcio y

cinc, siliconas y similares, materiales reforzantes como fibras, hilos y mantas de vidrio, fibras metálicas y similares y diversas mezclas de éstos.

Así, la mezcla de poliéster insaturado, poliéster saturado, monómero copolimerizable, agente espesador, carga, lubricante del molde y catalizador se combina en un aparato adecuado, tal como un dispersador Cowles. La mezcla líquida resultante se aplica mediante una cuchilla sobre dos láminas de filme de polietileno y las fibras de vidrio se depositan uniformemente sobre la mezcla de resina de uno de los filmes y se cubre con la cara recubierta de resina del otro filme. Después de cubrir la masa, el emparedado de filmes de polietileno se escurre entre rodillos ondulados para humedecer las fibras de vidrio con la mezcla de resina, seguido de escurrido entre rodillos lisos. La composición resultante se aplica después a rodillo sobre un núcleo de cartón de fibra y se sella con filme de celofán con soporte de lámina de aluminio para impedir las pérdidas por evaporación del monómero. Después de envejecer durante un tiempo suficiente, por ejemplo alrededor de 2 o más días a la temperatura ambiente o más alta, para permitir el espesamiento de la masa, la mezcla para moldeo en láminas resultante puede ser cortada en trozos del tamaño deseado, el filme de polietileno puede ser pelado y se puede moldear en una prensa de compresión en la forma conocida.

Sorprendentemente se ha encontrado que, cuando los componentes de poliéster saturado utilizados de esta forma son esencialmente poliésteres saturados terminados en grupos carboxi, el filme de polietileno puede ser pelado limpiamente de la mezcla para moldeo en láminas, es decir, la mezcla

1975

no es pegajosa ni adherente. En contraste con esto, las mezclas para moldeo en láminas preparadas utilizando poliésteres que contienen grupos hidroxilo terminales son pegajosas o adherentes, de escasa integridad y el filme de polietileno no puede ser pelado limpiamente de la mezcla.

Las mejoras en la preparación de mezclas para moldeo en láminas y en los productos moldeados de perfil bajo preparados a partir de las mismas, son el resultado del uso de los poliésteres saturados terminados en grupos carboxilo en proporciones especiales, en combinación con el agente espesador. Como ya se ha indicado, se ha encontrado que la composición polimerizable que contiene :

a) un poliéster saturado con un grupo carboxilo terminal,

b) un poliéster α,β-insaturado,

c) un monómero α,β-etilénicamente insaturado copolimerizable con dicho poliéster insaturado y

d) un agente espesador,

proporciona unas mezclas para moldeo en láminas cargadas o mezclas para moldeo en masa que no son de carácter pegajoso.

Además se ha encontrado que pueden obtenerse artículos moldeados de perfil bajo a partir de estas mezclas para moldeo en láminas o directamente a partir de las composiciones polimerizables de esta invención, seleccionando los poliésteres de manera que la mezcla de poliésteres y monómero copolimerizable sea una mezcla compatible antes de curar pero que, al ser curada, es decir copolimerizada en presencia de un iniciador de radicales libres, da lugar a un producto resinoso opaco. Estas composiciones polimerizables son el resultado de la mezcla de por lo menos 5 partes en peso de di-

cho poliéster saturado, preferiblemente de unas 10 a unas 20 partes en peso, con por lo menos alrededor de 30 partes en peso de dicho poliéster insaturado, preferiblemente alrededor de 35 a 70 partes en peso, y unas 10 a 65 partes en peso de dicho monómero copolimerizable, preferiblemente de unas 20 a 50 partes en peso. (Todos los intervalos de proporciones observados aquí están calculados sobre 100 partes de la mezcla de poliésteres con monómero copolimerizable).

Las composiciones de poliéster preparadas de acuerdo con esta invención proporcionan no solamente mezclas para moldeo en láminas y mezclas para moldeo en masa no pegajosas sino también artículos moldeados que presentan una regularidad y un brillo superficiales superiores, sustancial ausencia de microfisuras y de fisuras internas, mayor dureza, encogido extraordinariamente bajo y artículos moldeados de perfil extraordinariamente bajo.

Los siguientes ejemplos ilustran esta invención. En estos ejemplos, así como en la memoria y en las reivindicaciones que siguen, todas las partes y porcentajes se dan en peso y las temperaturas se dan en grados centígrados, salvo indicación en contrario.

En los siguientes ejemplos, la regularidad superficial fue determinada utilizando un aparato Bendex Microcorder y la resistencia a la llama de los artículos poliméricos fue determinada por el procedimiento de ensayo normalizado de los Underwriters Laboratories, Subject 94. La dureza fue determinada utilizando el aparato Barcol.

EJEMPLO 1

(A) Preparación del poliéster insaturado

Se calienta a 200-210° una mezcla de 790 partes

(10,4 moles) de propilenglicol, 882 partes (9,0 moles) de anhídrido maleico y 148 partes (1,0 moles) de anhídrido ftálico y se mantiene a esa temperatura mientras se agita la mezcla y mientras se hace pasar una lenta y constante corriente de nitrógeno gaseoso a través de la misma. Cuando han destilado alrededor de 170 partes de agua de la mezcla de reacción y el índice de acidez de la masa ha descendido a 30-35, se interrumpe la calefacción. Después de la adición de 0,48 partes de toluhidroquinona, la masa de poliéster se enfría a unos 120° y se disuelven en la masa 810 partes (7,8 moles) de estireno. La solución resultante tiene una viscosidad Brookfield de 790 cps a 25°.

(B) Preparación de poliéster insaturado conteniendo halógeno

A 1116 partes (14,7 moles) de propilenglicol caliente (100-110°) se añaden 778 partes (2,0 moles) de ácido cloréndico y después 1392 partes (12,0 moles) de ácido fumárico. La mezcla agitada, a través de la cual se pasa continuamente una corriente de nitrógeno lenta y constante, se calienta gradualmente a 165-170° y se mantiene a esa temperatura hasta que se obtiene un índice de acidez de 35 a 40. El agua desprendida en la reacción se separa continuamente durante toda la reacción. La masa de poliéster se enfría a unos 120° y, después de añadir 0,63 partes de toluhidroquinona, se agitan en la mezcla 1400 partes de estireno.

El poliéster insaturado líquido resultante contiene alrededor de 10 % de cloro y tiene una viscosidad de 1000 cps medida en un viscosímetro Brookfield a 25°.

EJEMPLO 2

Preparación de poliéster saturado terminado en carboxilo

Una mezcla agitada de 163,6 partes (2,64 moles) de

etilenglicol y 158,4 partes (1,76 moles) de 1,4-butanodiol se calienta a 100-110° mientras se pasa a través de la masa una lenta y constante corriente de nitrógeno. Después se añaden 584 partes (4,0 moles) de ácido adípico a la mezcla glicólica caliente que a continuación se calienta y se mantiene a unos 220° hasta que el índice de acidez de la mezcla de poliéster desciende a 20-25. El agua formada en la reacción se destila de la masa, favorecida por la corriente de nitrógeno gaseoso. Después de añadir 0,7 partes de titanato de tetraisopropilo, la mezcla se calienta a unos 220° y se aplica gradualmente un vacío para favorecer la separación del exceso de glicol y las trazas finales de agua. Cuando el índice de acidez desciende a 1 aproximadamente y el índice de hidroxilo del producto poliéster-diol es alrededor de 20, se interrumpe el calentamiento de la mezcla y se elimina el vacío. Se enfrían unas 600 partes del poliéster a unos 130° y se añaden 28,5 partes (0,241 moles) de anhídrido succínico. La mezcla resultante se mantiene a 125-130° bajo una manta de nitrógeno hasta que el índice de acidez de la mezcla es alrededor de 18-20 y el índice de hidroxilo es de 5 aproximadamente. Esto dura alrededor de 1 a 2 horas. Después el producto poliéster saturado terminado en carboxilo se enfría a la temperatura ambiente y a esta temperatura es un semilíquido resinoso viscoso.

EJEMPLO 3

Preparación de poliéster saturado terminado en carboxilo

Se repite el procedimiento del Ejemplo 2 anterior a excepción de que se utilizan 41,4 partes (0,283 moles) de ácido adípico en lugar de 28,5 partes de anhídrido succínico,

para reaccionar con la misma cantidad del producto poliéster-diol. La reacción con ácido adípico se lleva a cabo a 160-170°, en lugar de 125-130°, hasta que el índice de acidez de la mezcla de poliéster es alrededor de 18 a 20 y el índice de hidroxilo del producto es inferior a 10.

De forma análoga se preparan poliésteres saturados terminados en carboxilo, empleando cantidades prácticamente equivalentes de anhídrido tetrabromoftálico, anhídrido metil-nádico, anhídrido cloréndico y anhídrido tetrahidroftálico en lugar de anhídrido succínico.

EJEMPLO 4

Preparación de mezcla para moldeo en masa y de productos moldeados a partir de la misma

En un mezclador de paletas sigma, se prepara una mezcla de 110 partes de la solución de poliéster insaturado-estireno, obtenida como se describe en el Ejemplo 1A anterior, 30 partes del poliéster saturado terminado en carboxilo, obtenido como se describe en el Ejemplo 2 anterior, 60 partes de estireno y 2 partes de perbenzoato de terc-butilo. A esta mezcla se añaden 400 partes de piedra caliza molida, 2 partes de hidróxido magnésico y 7,5 partes de estearato de cinc y la masa se mezcla hasta que se alcanza la uniformidad. Después se incorporan a la mezcla 150 partes de fibras de vidrio cortadas de 1/4" (6,3 mm). La mezcla para moldeo en masa resultante se transfiere desde el mezclador a una bolsa de polietileno que se coloca en un envase tapado, para evitar la pérdida de estireno y se almacena durante unas 48 horas a la temperatura ambiente. La masa espesada resultante es un material no pegajoso, de fácil manipulación, que no presenta ninguna evidencia de separación de ningún componente.

En un molde pulimentado de 8" x 8" (20,3 x 20,3 cm) que contiene 3 nervaduras y 3 resaltos, se cargan 320 partes de la mezcla para moldeo en masa. La masa se moldea por compresión durante 2 minutos a 300°F (149°C) y una presión de 1000 psi (70 kg/cm^2).

La pieza moldeada resultante tiene las siguientes propiedades:

Encogido	
de lado a lado	+ 0,25 mils/pulgada (0,0025 mm/cm) (expansión)
de atrás adelante	0,00
Perfil	
centro	200 micropulgadas (5,080 micras)
sobre la nervadura de 3/8" (9,5 mm)	130 micropulgadas (3,302 micras)
Dureza Barcol	43

EJEMPLO 5

Preparación de mezclas para moldeo en láminas y productos moldeados a partir de las mismas

Se prepara una mezcla para moldeo en láminas utilizando la misma combinación de poliésteres y coadyuvantes (cargas, espesador, catalizador y fibras de vidrio) que en el Ejemplo 4 anterior.

Los poliésteres, el catalizador, el hidróxido magnésico, el carbonato cálcico y el estearato de cinc se mezclan en un dispersador Cowles y la mezcla se aplica mediante una cuchilla a dos láminas de filme de polietileno, depositando las fibras de vidrio cortadas sobre la parte superior de la mezcla de resina de manera que la masa contiene 30 % de fibra de vidrio cortada de 1" (25,4 mm). Después el emparedado de polietileno-resina se escurre entre rodillos ondulados para

7 AGO. 1975

mojar las fibras de vidrio, seguido de rodillos lisos y la masa resultante es arrollado sobre una bobina de cartón de fibra. El rollo se envuelve en un filme de celofán reforzado con lámina de aluminio y se cierra herméticamente para evitar la pérdida de estireno.

El rollo cerrado herméticamente se almacena después durante unas 48 horas a 90-100°F (32-38°C). La masa de resina espesada se corta entonces en piezas del tamaño deseado y el filme de polietileno se arranca limpiamente para dar unas láminas no pegajosas, con aspecto de cuero, que pueden ser manipuladas y apiladas fácilmente sin que se produzcan adherencias.

Por moldeo de las láminas en el molde pulimentado utilizado en el Ejemplo 4 anterior, se obtiene una pieza moldeada con las siguientes propiedades:

Encogido	
promedio de lado a lado y de delante atrás	0,0 mils/pulgada (0,0 mm/cm)
Perfil	
centro	60 micropulgadas (1,524 micras)
sobre nervadura de 3/8" (9,5 mm)	200 micropulgadas (5,080 micras)
Dureza Barcol	45

EJEMPLO 6

Preparación de una mezcla para moldeo en masa retardante de la combustión y piezas coladas de perfil bajo a partir de la misma

En un mezclador de paletas sigma se combina una mezcla de 140 partes de la composición de poliéster insaturado-estireno conteniendo cloro, preparada como se describe en el Ejemplo 1B anterior, 35 partes del poliéster saturado terminado

en carboxilo preparado como en el Ejemplo 2 anterior, 35 partes de estireno, 2 partes de perbenzoato de terc-butilo, 7,5 partes de estearato de cinc, 2 partes de hidróxido magnésico, 150 partes de hidrato de alúmina y 4 partes de óxido de antimonio. Después se mezclan con la masa 125 partes de fibras de vidrio cortadas de 1/4" (6,3 mm), sacando después la mezcla del mezclador y almacenándola en una bolsa de polietileno herméticamente cerrada, introducida en un envase tapado, durante unas 48 horas a la temperatura ambiente. La mezcla para moldeo en masa resultante no es pegajosa y su integridad es buena.

Por moldeo en un molde pulimentado como el descrito anteriormente, la pieza acabada es retardante de la combustión como pone en evidencia el hecho de que pase el ensayo de combustión normalizado UL 94 y presenta las siguientes propiedades:

Encogido	
de lado a lado	+ 0,1 mils/pulgada (0,001 mm/cm) (expansión)
de atras adelante	-0,4 mils/pulgada (-0,004 mm/cm)
Perfil	
centro	200 micropulgadas (5,080 micras)
sobre nervadura de 3/8" (9,5 mm)	370 micropulgadas (9,398 micras)
Dureza Barcol	45

EJEMPLO 7

Mezcla para moldeo en láminas y producto moldeado a partir de la misma con propiedades retardantes de la combustión

Se prepara una mezcla para moldeo en láminas como se

AGO. 1978

describe en el Ejemplo 5 anterior, utilizando los siguientes componentes:

Composición de poliéster insaturado-estireno del Ejemplo 1B anterior	140 partes
Poliéster saturado terminado en carboxilo del Ejemplo 2	35 partes
Estireno	35 partes
Perbenzoato de terc-butilo	2 partes
Alúmina hidratada	250 partes
Hidróxido magnésico	2 partes
Estearato de cinc	7,0 partes
Oxido de antimonio	4,0 partes
Fibras de vidrio cortadas, 1" (25,4 mm)	110,0 partes

Después de envejecer la mezcla para moldeo en láminas durante unas 48 horas a 90-100°F (32-38°C), esta presenta buena integridad, su aspecto es semejante al del cuero y no es pegajosa y el filme de polietileno es fácil y limpiamente arrancado de la misma.

Moldeando en la forma descrita anteriormente, la muestra moldeada pasa el ensayo de combustión UL 94 y presenta las siguientes propiedades:

Encogido	
de lado a lado	-0,2 mils/pulgada (0,002 mm/cm)
de atrás adelante	-0,4 mils/pulgada (0,004 mm/cm)
Perfil	
centro	225 micropulgadas (5,715 micras)
sobre nervadura de 3/8" (9,5 mm)	300 micropulgadas (7,620 micras)
Dureza Barcol	52

27 AGO 1976

EJEMPLO 8

Preparación de mezcla para moldeo en masa

En un mezclador de paletas sigma se combina una mezcla de 140 partes de la composición de poliéster insaturado-estireno preparada como se describe en el Ejemplo 1A anterior, 20 partes del poliéster saturado terminado en carboxi preparado como en el Ejemplo 3 anterior, 40 partes de estireno, 2 partes de benzoato de terc-butilo, 440 partes de piedra caliza molida, 2 partes de óxido magnésico y 7,5 partes de estearato de cinc. Después se añaden 150 partes de fibras de vidrio cortadas de 1/4" (6,3 mm) y la masa se mezcla hasta alcanzar la uniformidad. La mezcla se transfiere a una bolsa de polietileno y se almacena en un envase cerrado durante unas 48 horas a la temperatura ambiente. La mezcla para moldeo en masa espesada resultante no es pegajosa y su integridad es buena. Puede ser manipulada con relativa facilidad.

Por moldeo en un molde de compresión como se ha descrito anteriormente, se obtienen productos moldeados de encogido extraordinariamente bajo, excelente brillo y características de perfil bajo aceptables.

EJEMPLO 9

Preparación de una mezcla para moldeo en láminas utilizando poliésteres saturados terminados en hidroxilo

En este experimento, que se incluye aquí con fines comparativos, se utiliza un poliéster saturado donde el poliéster contiene grupos hidroxilo terminales. Este poliéster se prepara como se describe en el Ejemplo 2 anterior, a excepción de que después de la reacción del poliéster con titanato de tetraisopropilo y la separación del exceso de glicol y de las últimas trazas de agua, se omite la operación de cubrir

los grupos hidroxilo terminales con anhídrido succínico.

La mezcla para moldeo en láminas se prepara mezclando 140 partes del poliéster insaturado del Ejemplo 1A anterior, 35 partes del poliéster terminado en hidroxilo preparado como se ha descrito, 35 partes de estireno, 2 partes de perbenzoato de terc-butilo, 400 partes de piedra caliza molida, 2 partes de óxido magnésico y 6,0 partes de estearato de cinc en un dispersador Cowles. La mezcla resultante se deposita sobre una lámina de filme de polietileno, se añade a la mezcla de resina un 30 % de fibras de vidrio cortadas de 1" (25,4 mm), se cubre la masa con una segunda lámina de filme de polietileno cubierto de resina y después se pasa a través de rodillos ondulados y luego a través de rodillos lisos. La masa resultante se cubre con un filme de celofán reforzado con lámina de aluminio, se cierra herméticamente y se almacena durante unas 48 horas a 90-100°F (32-38°C).

Cuando se intenta pelar el filme de polietileno de la mezcla para moldeo en láminas resultante, el filme no puede ser arrancado limpiamente de la masa espesada, adhiriéndose algo de resina y de fibras de vidrio a la lámina de polietileno. La superficie de la mezcla resinosa es pegajosa.

Una parte de esta mezcla de resina se moldea en una prensa para moldeo por compresión a 300°F (149°C) y 1000 psi (70 kg/cm^2) durante 2 minutos, como ya se ha descrito. La muestra moldeada presenta las siguientes propiedades:

Encogido

promedio - de atrás adelante y de lado a lado	+ 0,06 mils/pulgada (0,0006 mm/cm) (expansión)

Perfil	
centro	80 micropulgadas (2,032 micras)
sobre nervadura de 3/8" (9,5 mm)	150 micropulgadas (3,810 micras)
Dureza Barcol	25

Los resultados obtenidos en este ejemplo comparativo indican que las mezclas para moldeo en láminas obtenidas utilizando poliésteres saturados terminados en hidroxilo son pegajosas y, por consiguiente, de manipulación difícil. Obsérvese que la composición estrechamente análoga que difiere esencialmente en el uso de un poliéster saturado terminado en carboxi da unas mezclas para moldeo en láminas no pegajosas. Una ventaja adicional resultante del uso de poliéster saturado terminado en carboxi es la obtención de productos moldeados más duros. Como ya se ha indicado, el producto moldeado obtenido utilizando el poliéster saturado terminado en hidroxilo tiene una dureza Barcol de 25 solamente mientras que el producto moldeado obtenido utilizando el poliéster saturado terminado en carboxilo tiene una dureza Barcol de 45 (Véase el Ejemplo 5).

EJEMPLO 10

Preparación de poliéster saturado terminado en carboxi

Se repite el procedimiento del Ejemplo 2 anterior, a excepción de que se hacen reaccionar 800 partes del producto poliéster-diol en lugar de 600 partes con 92,8 partes (0,2 moles) de anhídrido tetrabromoftálico en lugar de 28,5 partes de anhídrido succínico. La reacción entre el poliéster-diol y el anhídrido se lleva a cabo a unos 65° en lugar de a 125-130°, hasta que el índice de acidez de la mezcla de poliéster es alrededor de 20,2. El poliéster saturado termi-

415616

nando en carboxilo resultante tiene un índice de hidroxilo de 4. Las composiciones de moldeo preparadas a partir de este poliéster no son pegajosas, lo mismo que ocurre en los ejemplos anteriores.

Aunque esta invención ha sido descrita refiriéndose a ciertas realizaciones, no pretendemos que estas limiten el alcance de la invención sino que solamente lo ilustren.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar poliésteres curables, moldeables y reforzados mejorados, caracterizado por mezclar los componentes

(1) un poliéster saturado terminado en grupos carboxi que posee un peso molecular de 2000 a 25000 aproximadamente y un índice de acidez de 20 a 40 aproximadamente y un índice de hidroxilo inferior a 10 obtenido haciendo reaccionar inicialmente un diol con un ácido o anhídrico carboxílico para formar un poliéster que contiene por lo menos un grupo hidroxilo terminal y haciendo reaccionar posteriormente el poliéster inicialmente preparado con una cantidad adicional de un ácido o anhídrido dicarboxílico igual o diferente,

(2) un poliéster $\alpha\beta$-etilénicamente insaturado de un diol y un compuesto dicarboxílico $\alpha\beta$-etilénicamente insaturado, y

(3) un monómero α,β-etilénicamente insaturado copolimerizable con dichos poliésteres insaturados; encontrándose presente dicho poliéster saturado en una proporción co-

mo mínimo de unas 5 partes en peso y encontrándose presente dicho poliéster insaturado en una proporción como mínimo de unas 30 partes en peso por cada 100 partes en peso de la mezcla de poliéster y encontrándose presente dicho monómero copolimerizable en la proporción de 10-65 % en peso de la mezcla de poliésteres y monómero.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el cual dicho poliéster saturado posee un peso molecular de 5000 a 10000 aproximadamente.

3. El procedimiento según la reivindicación 2, en el cual el poliéster saturado posee un índice de acidez de 5 a 30 aproximadamente.

4. El procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el poliéster saturado posee un índice de hidroxilo inferior a 4 aproximadamente.

5. El procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el poliéster saturado se encuentra presente en una proporción de 10 a 20 partes aproximadamente en peso por cada 100 partes en peso de la mezcla de poliésteres y monómero copolimerizable.

6. Un procedimiento según la reivindicación 5, en el cual el poliéster insaturado se encuentra presente en la proporción de 35 a 70 partes aproximadamente en peso por cada 100 partes en peso de la mezcla de poliésteres y monómero copolimerizable.

7. El procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el monómero copolimerizable se encuentra presente en la proporción de 10 a 60 partes en peso aproximadamente por cada 100 partes en peso de la mezcla de poliésteres y monómero copolimerizable.

415616

8. El procedimiento según la reivindicación 7, en el cual el monómero copolimerizable se encuentra presente en la proporción de 20 a 50 partes en peso aproximadamente por cada 100 partes en peso de la mezcla de poliésteres y monómero copolimerizable.

9. El procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la composición también comprende un agente espesador inorgánico.

10. El procedimiento según la reivindicación 9, en el cual el espesador inorgánico se selecciona entre el grupo formado por óxido magnésico, hidróxido magnésico, carbonato magnésico básico, hidróxido cálcico y mezclas de los mismos.

11. El procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el poliéster insaturado se forma por reacción de un diol y una mezcla de un ácido dicarboxílico y un ácido dicarboxílico que contiene cloro.

12. El procedimiento según la reivindicación 11 en el cual el ácido dicarboxílico que contiene cloro es un ácido cloréndico.

13. El procedimiento según la reivindicación 12, en el cual el ácido cloréndico se encuentra presente en cantidad suficiente para proporcionar un poliéster inasturado que contiene por lo menos alrededor de 10 por ciento en peso de cloro.

14. El procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el ácido dicarboxílico usado para reaccionar con el poliéster inicialmente formado es el mismo ácido dicarboxílico usado en la reacción inicial.

15. El procedimiento según la reivindicación 14,

en el cual el poliéster inicialmente formado es el producto de reacción de una mezcla de etilenglicol y 1,4-butano-diol con ácido adípico, que después se hace reaccionar con una cantidad adicional de ácido adípico.

16. El procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el ácido o anhídrido dicarboxílico usado para reaccionar con el poliéster inicialmente formado es un ácido policarboxílico diferente del usado en la reacción inicial.

17. El procedimiento según la reivindicación 16 en el cual el poliéster inicialmente formado es el producto de reacción de una mezcla de etilenglicol y 1,4-butano-diol con ácido adípico, cuyo poliéster se hace reaccionar posteriormente con anhídrido succínico..

18. El procedimiento según la reivindicación 17 en el cual el poliéster inicialmente formado es el producto de reacción de una mezcla de etilenglicol y 1,4-butano-diol con ácido adípico, cuyo poliéster se hace reaccionar posteriormente con anhídrido tetrabromoftálico.

19. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita por: UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIESTERES CURABLES, MOLDEABLES Y REFORZADOS MEJORADOS.

M E

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de treinta y tres páginas mecanografiadas.

Madrid, 6 de junio de 1.973

BERNARDO UNGRIA

p.p.