

416796

PATENTE DE INVENCION

Le A 14 513-Sp.

416796



CO8G

## *Memoria Descriptiva*

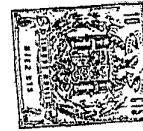
*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MASAS POLIMERIZABLES

*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en  
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de masas de moldeo de poliéster fluidos, que se pueden endurecer a piezas moldeadas con reducida merma, insaturadas, que se pueden obtener sin emplear simultáneamente los conocidos agentes espesadores a

5.



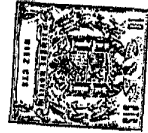
base de óxido o hidróxido de metal.

5. Por la publicación de la solicitud de patente alemana A 444 639c 16 se conoce un procedimiento para la obtención de poliésteres insaturados cristalinos, según el cual, ácido fumárico se hace reaccionar con un glicol de fórmula general  $\text{HO}(\text{CH}_2)_x\text{OH}$ , donde x significa 2 a 18, o un derivado dialquílico simétrico del mismo, encontrándose los sustituyentes alquílicos en el mismo átomo de carbono, durante tanto tiempo, a temperatura más elevada, hasta que se obtenga un producto con índice de ácido inferior a 100.

10. Los poliésteres insaturados, así obtenidos, forman al mezclarlos con estireno una mezcla polimerizable, cristalina y es adecuada, por lo tanto, para la obtención de masas moldeables fluidas de poliésteres sin que para ello se necesiten ulteriores agentes auxiliares.

15. Por numerosas publicaciones previas (Publicaciones de solicitudes de patentes alemanas 1.694.857, 1.953.062, 2.051.665, 2.061.585) se conocen procedimientos para endurecer mezclas de poliésteres insaturados y estireno, en forma libre de merma, agregándole a estas mezclas, antes de su endurecimiento, materiales termoplásticos.

20. Como era de esperar, la adición de compuestos termoplásticos a las masas de moldeo de poliéster insaturado de la patente A 4446 390 16 conduce en casi todos los casos a que se perturbe considerablemente la cristalización. En lugar de las mezclas cristalinas, libres de pegajosidad, que se obtienen sin los termoplásticos, se obtienen unas resinas pegajosas que son inadecuadas para la obtención de masas de moldeo de poliéster capaces de fluir en el sentido del cometido impuesto.
25. Sorprendentemente se ha descubierto ahora que los ésteres ce-
- 30.



- lulósicos de ácidos orgánicos asumen aquí una posición de excepción. Con su ayuda se logra, no solo elaborar una mezcla de poliéster-estireno insaturada en el sentido de la solicitud de patente A 4446 39c 16 con los contenidos de estireno usuales de un 20 a 40 % aproximadamente a masas de moldeo capaces de fluir, que se puedan endurecer sin que se presenten con merma, sino que, además, a tales mezclas se les puede agregar considerablemente más estireno sin influenciar con ello la cristalinidad.
- 5.
10. Productos de la invención son, por lo tanto, masas polimerizables pobres en merma, fluibles, a base de poliésteres etilénicamente insaturados, monómeros copolimerizables y compuestos termoplásticos que se caracterizan porque, en una primera etapa 30 - 70 partes en peso de un poliéster cristalino, insaturado, que contiene restos de ácido fumárico y restos de glicoles de fórmula general  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$ , donde R significa un alquileo de fórmula  $(\text{CH}_2)_z$  con  $z = 1 - 18$ , o derivados de dialquilo simétricos de estos restos de alquileo, encontrándose los sustituyentes de alquilo en el mismo átomo de carbono, o restos de cicloalquileo; 20 - 75 partes en peso de estireno y, a continuación, se agregan 1 - 30 partes en peso de ésteres celulósicos de ácidos orgánicos, de manera que la suma de los tres componentes sea igual a 100.
- 15.
- 20.
25. Los poliésteres insaturados de la invención están detalladamente descritos en la patente alemana A 4446 39c 16. En el sentido de la invención no es imprescindible emplear, para la obtención de los poliésteres insaturados, como sustancia de partida el ácido fumárico. Este se puede formar también durante la obtención del poliéster insaturado por transposición de ácido maléico. Dioles especialmente preferentes
- 30.



en el sentido de la invención son neopentilglicol, dimetilolciclohexano-1,4 y hexandiol-1,6.

5. Ejemplos para los poliésteres insaturados de la invención son los productos de policondensación de neopentilglicol y ácido fumárico, dimetilolciclohexano-1,4 y ácido fumárico, butandiol-1,4 y ácido fumárico, hexandiol-1,6 y ácido fumárico. Los poliésteres se pueden emplear por sí solos o en combinación entre sí.

10. Como ésteres de celulosa se emplean preferentemente los productos de esterización de la celulosa con ácidos orgánicos, tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico. Ejemplos de ellos son: acetatos de celulosa, acetatopropionatos de celulosa, acetobutirato de celulosa. Estos polímeros termoplásticos se encuentran en el mercado bajo la marca registrada "Cellit" de la firma Bayer AG.

15. El endurecimiento de la mezcla de resina según la presente invención se efectúa con los iniciadores conocidos, tales como peróxidos, tal como peróxido bencílico, terc.butilperbenzoato, peróxido de ciclohexanona, bajo calor y presión.

20. Las masas polimerizables pobres en merma, fluibles, de la presente invención, se pueden mezclar en forma conocida con ulteriores aditivos, tales como, por ejemplo, agentes de moldeo y de lubricación, fibras de vidrio, estabilizadores, pigmentos, materiales de carga. En lugar de las fibras de vidrio se pueden emplear total o parcialmente fibras sintéticas

25. o fibras naturales orgánicas, tales como yute, sisal, algodón o fibras minerales, tales como amianto.

30. Las masas polimerizantes, pobres en merma, fluibles, de la invención, se pueden utilizar y emplear preferentemente allí donde se desea una elevada estabilidad de forma, tal como,



por ejemplo, en la construcción de carrocerías para automóviles, en la industria del mueble, para la fabricación de bandejas y otras piezas moldeadas.

Los ejemplos a continuación explican la invención:

5.

EJEMPLO 1

Obtención del poliéster cristalino insaturado (según la publicación de la solicitud de patente alemana A 4446 39c 16).

10. Se condensan 1.000 moles de ácido fumárico y 0,982 moles de neopentilglicol en presencia de 0,037 g de toluilénhidroquinona en el plazo de 24 horas a 190°C, bajo disociación de agua, hasta un índice de ácido de 40. A continuación el poliéster se mezcla con 0,019 g de toluilénhidroquinona y 0,016 g de cloraniolo. A 100°C entonces el poliéster se mezcla bajo agitación con 54,3 g de un propionato de acetato de celulosa cuyos grupos éster en aproximadamente un 10 % se compongan de acetato y aproximadamente un 90 % de grupos propionato y 216 g de estireno. Al enfriar cristaliza la masa de poliéster. Esta se moltura y da un polvo seco, fluible, que no se aglutina, tampoco después de un largo almacenamiento.

20.

EJEMPLO 2 (Ejemplo comparativo)

Se trabaja como en el ejemplo 1; pero en lugar del éster de celulosa (Cellit PR 900, fabricante Bayer AG) según el ejemplo 1 se emplean 54,5 g de polimetacrilato (Plexigum H 7, fabricante Röhm, Wiesbaden).

25.

Al enfriar se obtiene una masa de poliéster pastosa, pegajosa, que no se puede molturar.

EJEMPLO 3

Preparación de masas de moldeo fluidas:

30. En un amasador se funden 1.000 g de masa de poliéster según el ejemplo 1 a una temperatura en el amasador de



416796

- 80°C. Se agregan 20 g de 1,3-bis-(terc. butilperoxiisopropil)-benceno; después de 5 minutos se amasan con ello 40 g de estearato de zinc y 100 g de creta (Durcal 5; fabricante Omya GmbH, Colonia) y después de 10 minutos 300 g de fibras de vidrio (13 mm de longitud). Todos los trabajos se efectúan con el amasador cerrado para evitar pérdidas de estireno.

5. La masa a 80°C pastosa se desmenuza, después de enfriar a temperatura ambiente, con un molino de masas golpeadoras de manera que el producto se obtenga con una granulometría de 1 - 5 mm. Las masas se elaboran por el procedimiento de prensado en caliente a 140-160°C a piezas moldeadas. Estas piezas moldeadas tienen las siguientes propiedades:

10. Merma según DIN 53464: 0,2 %  
Resistencia a la flexión, barra normalizada, DIN 53452: 600 (kp/cm<sup>2</sup>)
15. Resistencia al impacto, barra normalizada, DIN 53453: 7 (cmkp/cm<sup>2</sup>)  
Grado de Martens, barra normalizada, DIN 53458: 180 (°C)

No se observaron marcas en la superficie debidas a mermas diferentes en lugares de distintos espesores de pared.

20. EJEMPLO 4 (Ejemplo comparativo)

Se trabaja como en los ejemplos 1 y 3; pero a la masa de prensado no se le agregó ningún propionato de acetato de celulosa (Cellit PR 900).

25. Todos los demás componentes se emplean en igual cantidad. Las piezas moldeadas a presión, obtenidas de estas masas, tenían las siguientes propiedades:

- Merma según DIN 53464: 0,6 %  
Resistencia a la flexión, barra normalizada, DIN 53452: 400 (kp/cm<sup>2</sup>)  
Resistencia al impacto, barra normalizada, DIN 53453: 7 (cmkp/cm<sup>2</sup>)



Grado de Martens, barra normalizada, DIN 53458: 180 (2C)

En lugares de distinto espesor de pared se observaron grandes marcas en la superficie.

N O T A

=====

5                    Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el nº P 22 34 307.3 de 12 de Julio de 1,972, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MASAS POLIMERIZABLES; caracterizándose por lo siguiente:

15                    1.- Procedimiento para la obtención de masas poli-  
20                    merizables, libres de merma, fluidas, a base de poliésteres  
                      etilénicamente insaturados, monómeros copolimerizables y  
                      compuestos termoplásticos, caracterizado porque en una primera etapa, un ácido fumárico, ácido maléico o anhídrido de ácido maléico, se calienta lentamente a 180 - 190°C junto con glicoles de fórmula general HO-CH<sub>2</sub>-R-CH<sub>2</sub>-OH, donde R  
25                    significa un grupo alquileo de fórmula (CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>, donde z representa 1 - 18; ó derivados dialquílicos simétricos de estos restos (donde los sustituyentes alquilo se encuentran en el mismo átomo de carbono) ó restos cicloalquileo; en una segunda etapa, el agua de condensación disociada se extrae mediante una corriente de gas inerte; en la tercera e-  
30

ME



5

10

15

tapa, se estabiliza con hidroquinona u otro estabilizador adecuado; y en una cuarta, la mezcla de reacción se deja en friar algo y se disuelven a) 24 - 70 partes en peso de esta fusión de poliéster, en una solución de c) 1 - 30 partes en peso de éster celulósico de ácidos orgánicos, en b) 20 - 75 partes en peso de estireno, ó se disuelven a) 24 - 70 partes en peso de la fusión de poliéster y c) 1 - 30 partes en peso de éster celulósico de ácidos orgánicos, en b) 20 - 75 partes en peso de estireno, no debiendo la temperatura bajar aquí, en cada caso, por debajo de 80°C y seleccionándose las cantidades de a, b y c, en cada caso, de manera que la suma sea igual a 100.

2.- Procedimiento para la obtención de masas polimerizables, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 8 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29 OCT. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GÓMEZ ACEBO Y MARTEL  
Directores L. Costa Forcadell

MC