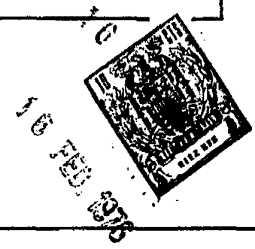




ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	<b>421.912</b>		
		22	FECHA DE PRESENTACION		

**PATENTE DE INVENCION**



30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	<b>P 23 54 716.2</b>		<b>2 de noviembre de 1.973</b>		<b>ALEMANIA</b>

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
----	---------------------	----	-----------------------------	----	-----------------------------------

64	TITULO DE LA INVENCION
<b>PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MASAS POLIMERIZABLES, LIBRES DE MERMAS, FLUIDIBLES Y ADECUADAS PARA EL MOLDEO POR INYECCION</b>	

71	SOLICITANTE (ES)
<b>BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana</b>	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
<b>Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana</b>	

72	INVENTOR (ES)
<b>Hans Rudolph; August Böckmann; Leonhard Goerden; Oskar Walter; Hansjochen Schulz-Walz</b>	

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
<b>GOMEZ-ACEBO</b>	



PATENTE DE INVENCION

=====  
Ref: Le A 15 333-Spa.

Int. Cl. C 08 G

## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MASAS POLIMERIZABLES,  
LIBRES DE MERMAS, FLUIBLES Y ADECUADAS PARA EL MOL-  
DEO POR INYECCION.

=====  
*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, resi-  
dente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Ale-  
mana.

=====  
La presente invención se refiere a un procedimien-  
to para preparar masas de moldeo fluibles, endurecibles,  
pobres en merma, a base de poliésteres insaturados, que  
se pueden obtener sin la adición de los agentes espesado  
5. res de óxidos o hidróxidos metálicos conocidos y que en



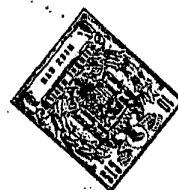
esta forma son adecuados para ser elaborados por moldeo por inyección.

5. Las masas de moldeo de poliéster usuales muestran una considerable merma por polimerización, lo que en la fabricación de cuerpos moldeados con superficie impecable representa una considerable desventaja. De numerosas publicaciones (DOS 1.192.820, 1.694.857, 1.803.345, 1.953.062, 2.051.663, 2.061.585, francesa PS 1.148.285) es conocido que las masas de moldeo de poliéster a las cuales, antes de su endurecimiento, se agregan ciertos termoplásticos, tales como, por ejemplo, poliestireno, polietileno ó poli(met)acrilato se pueden endurecer sin merma alguna.

10. En el objeto de estas solicitudes se trata tanto de resinas de moldeo líquidas como también de resinas espesadas a base de materiales de relleno, que debido a su pegajosidad, son inadecuadas para la obtención de masas de moldeo de poliéster fluidas sin la adición de ulteriores agentes auxiliares. La elaboración de estas resinas pegajosas a masas fluibles solamente se logra mediante la adición de cantidades tan considerables de materiales de carga que las masas de poliéster resultantes ya no se pueden elaborar en las máquinas de moldeo por inyección y sus propiedades mecánicas ya no cumplen las exigencias de la práctica.

15. El cometido de la presente invención es, por lo tanto, poner a disposición masas de moldeo de poliéster insaturado, endurecibles, pobres en merma, fluibles, que se puedan obtener también sin la adición de agentes espesadores o materiales de carga y que en esta forma sean adecuadas para su elaboración por moldeo por inyección.

20. Hace poco se ha descubierto sorprendentemente (soli-

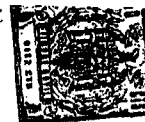


cidad de patente alemana P 23.02.842.4) que mediante la combinación especial de ésteres de celulosa de ácidos orgánicos con uno de los poliésteres conocidos por DAS A 4446.39c.16, se pueden obtener masas fluibles de

5. a) un 30 - 70 % en peso de un poliéster cristalino, insaturado, que contenga restos de ácido fumárico y restos de glicoles de fórmula  $\text{HO-CH}_2\text{-R-CH}_2\text{-OH}$ , donde R significa un resto alquilenos de fórmula  $(\text{CH}_2)_z$ , donde z significa 1 - 18, o derivados dialquílicos simétricos de estos restos alquilenos, donde los restos alquilo se encuentran en el mismo carbono, o restos cicloalquilenos,
10. b) un 20 - 75 % en peso de estireno y  
c) un 1 - 30 % en peso de ésteres de celulosa de ácidos orgánicos.

15. Como continuación a estos trabajos se ha descubierto que - análogo a los ésteres de celulosa - también son adecuados otros termoplásticos, tales como los policarbonatos, poliamidas, alcohol polivinílico, acetales de alcohol polivinílico, cloruro de polivinilo y preferentemente polietileno, para esta clase de combinación. Con su ayuda no solo se logra elaborar mezclas de poliéster-estireno insaturado, en el sentido de DAS A 4446.39c.16, con los contenidos en estireno usuales de aproximadamente un 20 - 40% en peso, a masas de moldeo fluibles que se puedan endurecer sin merma, sino que, además, a tales mezclas se les pueden agregar cantidades considerablemente superiores de estireno sin influenciar con ello su cristalinidad.
- 20.
- 25.

30. El objeto de la presente invención son, por lo tanto, masas polimerizables, libres de merma, fluibles, adecuadas para el moldeo por inyección, a base de poliésteres



etilenicamente insaturados, monómeros copolimerizables y termoplásticos, que se caracterizan por la siguiente composición:

5. a) un 24 - 70 % en peso de un poliéster cristalino insaturado, que contiene restos de ácido fumárico y restos de glicoles de fórmula general:
- HO-CH<sub>2</sub>-R-CH<sub>2</sub>-OH, donde R significa un resto alquileo de fórmula (CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>, donde z significa 1 - 18, o derivados dialquílicos simétricos de estos restos alquileo, donde los
10. sustituyentes alquilo se encuentran en el mismo carbono, o restos ciclo-alquileo,
- b) un 20 - 75 % en peso de estireno y
- c) un 1 - 30 % en peso de policarbonato, poliamida, alcohol polivinílico, acetales de alcohol polivinílico, cloruro de polivinilo o preferentemente polietileno.
- 15.

Como componente a) se pueden emplear todos los poliésteres comprendidos en el más amplio sentido por DAS A 4446.39c. 19. En el sentido de la presente invención no es imprescindible necesario emplear, para la obtención

20. de los poliésteres insaturados, como sustancia de partida, el ácido fumárico. Este se puede formar también por transposición de ácido maléico durante la preparación del poliéster insaturado. Dioles especialmente preferentes son el neopentilglicol, 1,4-hidroximetilciclohexano y hexandiol-

25. 1,6.

Los poliésteres se pueden emplear, al igual que los termoplásticos, por sí solos o en combinación entre sí.

Como policarbonatos se emplean preferentemente los productos con pesos moleculares > 15.000 a base de bisfenol A, bisfenol A clorado, bromado o metil-sustituido, tal

30.



como por ejemplo, tetracloro-, tetrabromo- o tetrametilbis fenol A, como homo- o como co-condensados.

5. Como poliamidas son adecuadas todos los productos usuales que se encuentran en gran parte en el mercado, con un peso molecular  $> 10.000$  a base de ácidos aminocarboxílicos, tales como, por ejemplo, ácido 6-aminocaprónico ó ácido 11-aminoundecánico, de sus lactamas con 5 grupos metilénicos como mínimo, tales como por ejemplo, caprolactama o laurilactama, de diaminas o ácidos dicarboxílicos en cada caso como mínimo con 4 grupos metileno, tales como, por ejemplo, hexametilendiamina, ácido adípico ó ácido sebácico.

15. Como alcoholes polivinílicos se pueden emplear los acetatos de polivinilo total, y con igual ventaja solo parcialmente saponificados, con pesos moleculares  $> 15.000$  y contenido residuales de acilo de un 0,1 - 30 %.

20. Los acetales de alcohol polivinílico adecuados son preferentemente alcoholes polivinílicos acetalizados aproximadamente al 80 % con formaldehído o butiroaldehído, con contenidos acilo residuales de un 2 % y pesos moleculares  $> 15.000$ .

25. Los cloruros de polivinilo adecuados son todos los productos usuales, obtenibles según el procedimiento de polimerización en emulsión, en suspensión y en masa, con pesos moleculares  $> 15.000$ . También son adecuados como componente termoplástico c) los copolímeros que se han obtenido de cloruro de vinilo y hasta un 25 % en peso de acetato de vinilo, cloruro de vinilideno, éster de ácido acrílico o maléico.

30. Como polietileno utilizable según la presente inven-



ción se pueden emplear todos los tipos de polietileno con pesos moleculares  $> 5.000$ , especialmente también aquellos que están copolimerizados hasta en un 10 % en peso con acetato de vinilo.

5. El endurecimiento de la mezcla de resina de la presente invención se efectúa en presencia de los iniciadores conocidos, tales como peróxidos, por ejemplo, peróxido benzofílico, perbenzoato terc.butílico, peróxido ciclohexanónico bajo presión y calor. Naturalmente, las masas no solo se pueden emplear en el moldeo inyección sino también en el procedimiento de prensado bajo calor.

10. Las masas de poliéster polimerizables pobres en merma, fluídas, según la presente invención, se pueden mezclar en forma conocida con ulteriores editivos, tales como, por ejemplo, agentes de moldeo y lubricantes, fibras de vidrio, estabilizadores, pigmentos, materiales de carga. En lugar de fibras de vidrio se pueden emplear total o parcialmente fibras sintéticas o fibras orgánicas naturales, tales como yute, sisal, algodón o fibras minerales, tales como amianto.

15. Las masas fluídas, polimerizables, se pueden emplear y utilizar preferentemente allí donde sea deseable una gran estabilidad de forma, tal como, por ejemplo, en la construcción de carrocerías de automóviles, en la industria del mueble, en la fabricación de bandejas y otras piezas moldeadas.

20. Los ejemplos siguientes explican la invención:

- A. Preparación de masas de moldeo fluibles, sin materiales de relleno y agentes reforzadores.

30.



Ejemplo 1

5. 1.000 moles de ácido fumárico y 0,982 moles de neopentilglicol se condensan en presencia de 0,037 g de toluilenhidroquinona en el plazo de 24 horas a 190°C hasta un índice de acidez de 40. El poliéster se mezcla a continuación aún con 0,019 g de toluilenhidroquinona y 0,016 g de cloranilo.

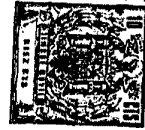
10. A 100°C se mezcla entonces bajo agitación el poliéster con 54,5 g de un policarbonato pulverizado a base de bisfenol A (Makrolon, Producto comercial de la firma Bayer AG) y 216 g de estireno. La masa de poliéster cristalizada durante el enfriamiento se moltura y da un polvo fluido, seco, que tampoco aglutina después de un largo almacenamiento.

15. Ejemplos 2 - 12

20. En los ejemplos descritos a continuación se trabaja de forma análoga al ejemplo 1 y en lugar del policarbonato se agrega la misma cantidad de otros termoplásticos. Por regla general se emplean, debido a la más fácil homogeneidad, aditivos en forma de polvo.

Ejemplo

<u>Nº</u>	<u>Termoplástico</u>
2	Policarbonato a base de tetrabromobisfenol A
3	Policarbonato a base de tetrametilbisfenol A
25. 4	Poliamida a base de caprolactama (Durethan BK, Producto comercial de la firma Bayer AG).
5	Poliamida a base de ácido aminoundecancarboxílico (Rilsan ES, Producto comercial de la firma Aquitaine-Organico).
30. 6	Alcohol polivinílico (Mowiol N 50-98, Producto



- comercial de la firma Farbwerke Hoechst AG).
- 7 Acetal polivinílico (Pioloform BW, Producto comercial de la firma Wacker-Chemie.
- 9 Polietileno (Baylon VP 105, Producto comercial de la firma Bayer AG)
5. 10 Polietileno (Baylon V 18 Producto comercial de la firma Bayer AG)
- 11 Cloruro de polivinilo (Vestolid S, Producto comercial de la firma Chemische Werke Hüls AG).
10. 12 Copolimero de cloruro de polivinilo (Vilit MG, Producto comercial de la firma Chemische Werke Hüls AG).

En todos los casos se obtienen productos que se pueden elaborar a polvos secos, fluidos, que no aglutinan, tampoco después de un largo almacenamiento.

15.

Ejemplo 13 (Comparación)

Se trabaja de forma análoga al ejemplo 1. En lugar del policarbonato se emplean 54,5 g de polimetacrilato (Plexigum H 7, Producto comercial de la firma Röhm, Wiesbaden).

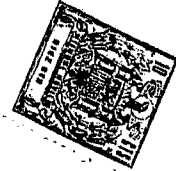
20. Al enfriar se obtiene una masa de poliéster amasada, pegajosa, que no se puede molturar. También después de agregar materiales de carga, análogo a los ejemplos a continuación, se mantiene la masa pegajosa.

B. Preparación de masas de prensado fluidas.

25. Ejemplo 1.a

En una amasadora se funden 1000 g de la masa de poliéster obtenida según el ejemplo 1 amasando a una temperatura de 80°C. Se agregan 20 g de 1,3-bis-(terc.butilperoxiisopropil)-benceno; después de 5 minutos introducen y se amasan 40 g de estearato de zinc y 1000 g de creta

30.



(Durcal 5; Producto comercial de la firma Onya GmbH/Köln) y después de 10 minutos 300 g de fibras de vidrio (13 mm de longitud). Todos los trabajos se efectúan con la amasadora cerrada para evitar pérdidas de estireno.

5. La masa pastosa, a 80°C, se desmenuza después de enfriar a temperatura ambiente en un molino de masas bateadoras obteniéndose un material molturado con una granulometría de 1 - 5 mm. Las masas se evoran por el procedimiento de prensado en caliente a 40 - 160°C a piezas prensadas que tienen las siguientes propiedades:

Merma según DIN 53464: 0,2 %

Grado Martens, barra normalizada, DIN 53 458: 180°

Resistencia a la flexión, barra normalizada 53 452: 600 (Kp/cm<sup>2</sup>)

15. No se aprecia marcas en la superficie, debidas a una merma diferente en lugares de distinto espesor de pared.

Ejemplos 2a - 12a

Las masas de poliéster de los ejemplos 2 - 12 se elaboran en forma análoga al ejemplo 1a.

<u>Ejemplo nº</u>	Merma según	Grado Martens
	DIN 53 464	según DIN 53 458
	<u>[%]</u>	<u>[°C]</u>
20. 2a	0,35	180
3a	0,15	180
25. 4a	0,20	180
5a	0,19	180
6a	0,38	160
7a	0,23	180
8a	0,24	170
30. 9a	0,12	180



10a	0,11	180
11a	0,22	140
12a	0,18	140

5. Los valores de resistencia corresponden a los del ejemplo 1a.

Ejemplo 14 (Comparación)

Se trabaja como en los ejemplos 1 y 1a; la masa de prensado no contiene sin embargo ningún termoplástico.

10. Todos los demás componentes se emplean en la misma cantidad. Las piezas prensadas preparadas con estas masas tienen las siguientes propiedades:

Merma según DIN 53 464: 0,6 %

Grado Martens, barra normalizada DIN 53 458: 180°C

15. Resistencia a la flexión, barra normalizada DIN 53 452:  
400 (kp/cm<sup>2</sup>)

En los lugares de distinto espesor de pared se observan fuertes marcas en la superficie.

Ejemplo 15

20. La masa de poliéster según el ejemplo 9a) se elaboró en una máquina de moldeo por inyección de émbolo-tornillo sinfin a discos con 100 mm de diámetro y 7 mm de espesor.

Temperatura del cilindro: 70 - 75°C

25. Presión de inyección: 640 kp/cm<sup>2</sup>

Presión de recalcamiento: 80 kp/cm<sup>2</sup>

Presión ulterior: 240 kp/cm<sup>2</sup>

Temperatura del molde: 150°C

Tiempo de endurecimiento: 120 segundos

30. Los valores de merma y de propiedades mecánicas de



los cuerpos moldeados corresponden a los del ejemplo 9a).

NOTA

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo 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 la República Federal Alemana, con fecha 2 de noviembre de 10. 1973, bajo el número P 23 54 716.2; acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MASAS POLIMERIZABLES, LIBRES DE MERMA, FLUIBLES Y ADECUADAS PARA EL 15. MOLDEO POR INYECCION; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para preparar masas polimerizables, libres de merma, fluibles y adecuadas para el moldeo por inyección, a base de poliésteres etilénicamente insaturados, 20. números copolimerizables y termoplásticos, caracterizado porque ácido fumárico, ó ácido maléico, o bien sus anhídridos se policondensan con cantidades aproximadamente equivalentes de glicoles de fórmula general  $\text{HO-CH}_2\text{-R-CH}_2\text{-OH}$ , donde R significa un alquileo de fórmula  $(\text{CH}_2)_z$ , donde  $z = 1 - 18$ , ó derivados dialquílicos de estos restos alquileo, donde los sustituyentes alquilo se encuentran en el mismo átomo de carbono, o 25. restos de cicloalquileo, a temperaturas más elevadas, y a) un 24 - 70 % en peso del poliéster, así obtenido, se disuelve en b) un 20 - 75 % en peso de estireno, y la solución obtenida se homogeniza con c) un 1 - 30 % en peso de policarbonato, 30.

26



poliamida, alcohol polivinílico, acetales de alcohol polivinílico, cloruro de polivinilo y/o polietileno mediante agitación, amasamiento o cualquier otra forma mecánica, bajo la condición de la suma de a), b) y c) complete un 100 %.

5. 2ª.- Procedimiento para preparar masas polimerizables, libres de mermas, fluibles y adecuadas para el moldeo por inyección, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10. Esta Memoria consta de 12 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

16 FEB. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

*[Handwritten signature]*  
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT  
Dr. P. Edmunds L. Green Foundation

*[Handwritten mark]*