



Inv. Cl.ª COBF // B 22C

PATENTE DE INVENCION

Le A 14 798-Sp.

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES DE MOL-  
DEO A BASE DE POLIESTERES INSATURADOS.

-----

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

-----

El objeto de la presente invención es un procedi-  
miento para la obtención de mezclas que contienen a) 20 -  
70 % en peso de poliésteres no cristalizantes, conteni-  
do restos de ácidos dicarboxílicos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados,  
5. b) 20 - 70 % en peso de monómeros de vinilo copolimeri-



zables y

5. c) 3 - 30 % en peso de acetobutirato de celulosa (CAB) y/o acetopropionato de celulosa (CAP), caracterizado porque los poliésteres no cristalizantes, que contienen restos de ácidos, dicarboxílicos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados tienen una compatibilidad con el estireno entre un 30 y un 90 % en peso, preferentemente entre un 35 y un 90 % en peso de poliéster insaturado y un contenido entre 0,53 y 0,20, preferentemente entre 0,50 y 0,20 equivalentes de restos de ácidos dicarboxílicos radicalmente polimerizables,  $\alpha$ ,  $\beta$ -etilénicamente insaturados, por 100 g de poliéster insaturado.

15. Las mezclas según la presente invención se pueden elaborar, según los procedimientos usuales en la industria, a masas de moldeo y de prensado que endurecen a piezas conformadas sin merma alguna, agregándose, o bien empleándose al mismo tiempo, inhibidores de la polimerización, iniciadores de polimerización, en caso dado espesadores químicos a base de óxidos o hidróxidos de un metal del segundo grupo principal del sistema periódico y, en caso dado, agentes tixotrópicos, y/o materiales de carga, y/o materiales fibrosos, y/o pigmentos, y/u otros aditivos para resinas a base de poliésteres insaturados.

20. Un ulterior objeto de la invención son, por lo tanto, las masas de moldeo, o bien las masas de prensado, a base de las mezclas de tres componentes según la presente invención, así como el empleo de estas masas de moldeo, ó bien de prensado, endurecibles sin merma alguna, para la obtención de cuerpos conformados.

25. Los sistemas de tres componentes hasta ahora cono-



5. cidos, de composición comparable, no dan ninguna información detallada sobre la constitución de los poliésteres insaturados a emplear (véase patente alemana 970.110, patente francesa 1.239.500, ó bien patente alemana 1.192.820, ejemplo 3), ó bien exigen el empleo de poliésteres insaturados cuyo factor de peso molecular por enlace doble C=C se encuentra entre 150 y 186, es decir, que su contenido en enlaces dobles C=C se encuentra entre 0,667 y 0,537 equivalentes por 100 g de poliéster insaturado (DT-OS 10. 1.694.857 y DT-OS 1.794.323 o bien patente US 3.642.672). Una limitación de éstas de los poliésteres insaturados es necesario, según estas solicitudes de patentes mencionadas en último lugar, si se quiere lograr que las masas de moldeo a base de poliésteres insaturados, monomero copolimerizable y éster de celulosa tengan interés industrial y empleo para masas de moldeo endurecibles sin merma.
- 15.

Los poliésteres insaturados con un contenido en enlaces dobles más reducido son inadecuados para la finalidad en cuestión según se indica en la patente US 3.642.672, columna 7, línea 69 y siguientes.

20.

Esta observación concuerda con las enseñanzas hasta ahora prevalecientes (DT-AS 1.135.169), según las cuales las masas a base de resinas de poliéster insaturado, al endurecer, mostrarán menos merma cuanto más fuertemente se puedan reticular las resinas de poliéster insaturado empleadas, es decir, cuanto mayor sea la proporción de enlaces insaturados en las resinas de poliéster insaturado.

25.

30. Por el contrario, resultó sorprendente, y no era



5. de preveer, que a base de las mezclas de tres componentes según la presente invención se pudieran obtener masas de moldeo, ó bién de prensado, endurecibles con reducida merma, que son superiores a las comparables a base de poliéster áltamente insaturado según DT-OS1.694.857, DT-OS 1.794.323 o bien patente US 3.642.672.

10. Además, los poliésteres insaturados áltamente reactivos, reivindicados en las solicitudes citadas, casi no permiten una variación de los componentes de esterificación, con lo cual está muy limitado el número de los poliésteres utilizables y por lo tanto, también su cuadro de características. Por el contrario los poliésteres insaturados, reivindicados según la presente invención, permiten una amplia variación en los componentes de esterificación, con lo cual se pueden graduar fácilmente las propiedades especiales deseadas. Así, por ejemplo, la propensión al rasgado de las nervaduras o tetones de gruesa pared en la pieza prensada, que se presenta al emplearse poliésteres insaturados con elevado contenido en enlaces

15. dobles, se puede evitar empleando poliésteres insaturados con un contenido en enlaces dobles muy reducido, pero con compatibilidad con el estireno según la presente invención.

20. La obtención de las mezclas según la presente invención se efectúa ventajosamente disolviendo el éster de celulosa a unos 80°C en estireno, mezclando, la solución a esta temperatura, con la solución estirénica del poliéster insaturado y enfriando después la mezcla obtenida a temperatura ambiente.

30. Para la obtención de una masa de prensado según la



5. presente invención, se agregan a las mezclas de la presente invención, por ejemplo, fibras de vidrio, materiales de carga y peróxido, en caso dado, un espesador químico, tal como por ejemplo, óxido de magnesio o de calcio, ó bien hidróxido de magnesio o de calcio. Una masa de prensado de éstas se puede endurecer térmicamente a piezas conformadas.

10. La obtención de piezas conformadas de mayor tamaño se efectúa en forma más racional a través de esteras de resinas espesadas. Estas se preparan impregnando esteras de fibra de vidrio con las masas de prensado anteriormente descritas, que contienen óxido de magnesio, libres de fibras de vidrio, y cuyas superficies se protegen con ambos lados con láminas de cobertura. Las láminas evitan la evaporación del monómero de vinilo, permiten el enrollado de las esteras y con ello un almacenamiento ahorrativo de espacio. Después de que las esteras de resina, después de un tiempo de maduración de aproximadamente 1 a 10 días se hayan espesado, se pueden retirar las láminas de cobertura sin dañar las esteras de resina y, después de un recorte correspondiente, prensarse en caliente a piezas conformadas sin merma.

25. Poliésteres insaturados, en el sentido de la invención, son los productos de policondensación usuales de ácidos dicarboxílicos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados con compuestos polihidróxi, especialmente compuestos dihidroxi (véase Bjorksten et al "Polyesters and their Application", Reinhold Publishing Corp. New York, 1.956); exceptuándose los poliésteres insaturados, que cristalizan, que se obtienen según las reivindicaciones de procedimiento de la solici-

30.



cidad de patente A 4.446, 39c,16, prioridad US del 22. 11. 1.944.

5. Como ácidos dicarboxílicos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados para la obtención de los poliésteres insaturados, son adecuados, por ejemplo, el ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacónico, así como, en caso dado, sus anhídridos; estos se pueden emplear, en caso dado, en mezcla, por ejemplo, con ácido adípico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido tereftálico, ácido tetracloroftálico, ácido hexacloroendometiléntetrahidroftálico, así como sus anhídridos. Para la sintetización de los poliésteres insaturados se pueden emplear simultáneamente también ácidos monocarboxílicos, por ejemplo, el ácido acrílico o el ácido benzóico.
- 10.
15. Como compuestos polihidroxi adecuados entran, por ejemplo, en consideración: etilenglicol, dietilenglicol, hexamtilen-1,6-diol, propilenglicol-1,2, dipropilenglicol, butandiol-1,3, neopentilglicol, trimetilolpropanaliléter, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano, 2,2-bis-(4-hidro-
20. xialcoxifenil)-propano, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritrita.; en caso dado, se pueden emplear simultáneamente también compuestos monohidroxi, tales como, por ejemplo, alcohol alílico, metanol o etanol, para la sintetización de los poliésteres insaturados.
25. Los poliésteres insaturados según la presente invención tienen peso moleculares que pueden oscilar dentro de un amplio margen y se encuentran generalmente entre 500 y 5.000, preferentemente entre 1.000 y 3.000.
30. Los índices de acidez de los poliésteres según la presente invención deberán encontrarse entre 10 y 100,



preferentemente entre 20 y 70 ; los índices hidroxilo de los poliésteres de la presente invención se encontrarán entre 10 y 150, preferentemente entre 20 y 100.

5. El contenido en equivalentes de ésteres dicarboxílicos radicalmente polimerizables,  $\alpha$  , B-etilénicamente insaturados, del poliéster insaturado por 100 g del poliéster insaturado, deberá encontrarse entre 0,53 y 0,20, preferentemente entre 0,50 y 0,20, y se puede calcular a partir de la composición de los componentes de partida empleados para la obtención del poliéster insaturado como sigue:  
10. ácido etiléndicarboxílico equivalente por 100 g =  $\frac{A \times 100}{B}$

A = moles de ácido etiléndicarboxílico por lote de poliéster.

15. B = partes en peso del lote del poliéster después de retirar el agua de esterificación.

Ejemplo : Cálculo del contenido de ácido etiléndicarboxílico de UP 1 b.

	Anhídrido maléico	803 g =	8,2 moles
	Anhídrido de ácido ftálico	266 g =	1,8 moles
20.	Propilenglicol-1,2	836 g =	11,0 moles
		<u>1.905 g</u>	
	- agua	180 g =	10,0 moles
		<u>1.725 g</u>	

25. Equivalentes de ácido etiléndicarboxílico por 100 g :

$$\frac{8,2 \times 100}{1.725} = 0,48$$

30. Según la presente invención, del gran número de los poliésteres insaturados que se obtienen de los componen-



- tes mencionados (ácidos carboxílicos y compuestos hidroxí) solamente son adecuados aquellos que tienen una compatibilidad con el estireno entre un 30 y un 90 % en peso, preferentemente entre un 35 y un 90 % en peso de poliéster insaturado, bajo la condición de que su contenido en ésteres dicarboxílicos  $\alpha$ ,  $\beta$ -etilénicamente insaturados, radicalmente polimerizables, se encuentre entre 0,53 y 0,20 equivalentes por 100 g de poliéster insaturado.
- 5.
- La compatibilidad con el estireno, o también la solubilidad de estireno de los poliésteres insaturados, es un concepto conocido en la química y tecnología de las resinas de poliésteres insaturado : véase Johannes Scheiber, "Chemie und Technologie der künstlichen Harze", tomo 1, "Die Polymerisatharze", Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft MBH, Stuttgart, 1.961, segunda edición, páginas 563 y siguientes, especialmente páginas 566 y 571/572.
- 10.
- 15.
- La compatibilidad con estireno exigida según la presente invención de los poliésteres insaturados, indicado en % en peso de poliéster insaturado, referido a la cantidad total de poliéster insaturado y estireno, se define y determina como sigue:
- 20.
- A unos 80 - 100 °C se disuelve justamente tanto poliéster insaturado en estireno de manera que, después del enfriamiento inmediato a temperatura ambiente, se obtenga una solución clara de concentración conocida. Esta se mezcla, bajo agitación a temperatura ambiente, con ulterior estireno hasta que se presente un enturbiamiento de la solución. La concentración, referida a la cantidad total de estireno y poliéster insaturado, del poliéster insaturado en % en peso en el momento de enturbiamiento se defi-
- 25.
- 30.



ne como compatibilidad de estireno.

5. La apreciación del punto de enturbiamiento se puede facilitar mediante el empleo de un fondo negro durante la diluición con estireno. El estireno empleado contiene convenientemente grandes cantidades de un inhibidor, por ejemplo, 0,2 % de terc.-butilpirocatequina, para evitar un enturbiamiento por sustancias extrañas que dificulten la determinación, tal como, por ejemplo, poliestireno.

Como explicación sirva el siguiente ejemplo:

10.  $E(g)$  = peso en gramos de la solución de poliéster clara en estireno con  $P\%$  de poliéster insaturado, por ejemplo, 20 g.

$P(\%)$  = % en peso de poliéster insaturado, claramente disuelto en estireno, por ejemplo, 60 %.

15.  $S(g)$  = cantidad de estireno agregada hasta el punto de enturbiamiento, en gramos, por ejemplo, 10 g.

$$\text{Compatibilidad de estireno} = \frac{E(g) \cdot P(\%)}{E(g) + S(g)}$$

$$\text{por ejemplo : } \frac{20 \text{ g} \cdot 60 \%}{20 \text{ g} + 10 \text{ g}} = \underline{40 \%}$$

20.

25. La compatibilidad de estireno de un poliéster insaturado se influencia, según demuestra la experiencia, con los componentes poliéster que toman parte en su constitución, es decir, por los ácidos y compuestos hidroxilados para la sintetización del poliéster.

Componentes de esterificación que hacen incompatible con estireno son, por ejemplo, ácido maléico su anhídrido, ácido fumárico, etilenglicol, dietilenglicol, hexametilenglicol.

30.

Componentes de esterificación que hacen compatible



con estireno son por ejemplo: ácido ftálico, ácido isof-  
tálico, ácido tetracloroftálico, ácido hexacloroendometilen-  
tetrahidroftálico o sus anhídridos, propilénglicol-1,2,  
5. dipropilénglicol, butilenglicol-1,3, neopentilglicol, tri-  
metilolpropanaliléter, perhidrobisfenol, bis-oxaalquilbis-  
fenol, etc. En caso dado puede ser también ventajoso em-  
plear al mismo tiempo alcoholes monovalentes o superiores  
a bivalentes, y/o ácidos carboxílicos, bajo consideración  
de la funcionalidad, con lo cual asimismo se influencia  
10. la compatibilidad de estireno.

Los poliésteres insaturados se emplean en cantida-  
des de un 20 a 70 % en peso, preferentemente en cantida-  
des de un 30 a 50 % en peso, en cada caso referido a la  
mezcla de tres componentes sin ulteriores aditivos. Los  
15. poliésteres insaturados se disponen, en caso dado, en for-  
ma de soluciones en monómeros copolimerizables con los con-  
tenidos en materia sólida usuales entre un 80 % en peso y  
un 50 % en peso para la obtención de las mezclas de tres  
componentes de la presente invención.

20. Como monómeros de vinilo copolimerizables, en el  
sentido de la invención, son adecuados todos los usuales  
sin limitación alguna; tienen preferencia el estireno, los  
estirenos sustituidos en el resto arilo, tales como, por  
ejemplo, los viniltoluenos, terc.-butilestirenos, cloro-  
25. estirenos, divinilbenceno; estos se pueden emplear también  
en mezclas con cantidades subordinadas de ácido acrílico  
o metacrílico, o sus ésteres de alquilo C<sub>1</sub>- C<sub>4</sub>, ésteres  
de vinilo, alilo o metalilo.

30. Los monómeros de vinilo se emplean en cantidades de  
un 20 a 70 % en peso, preferentemente en cantidades de un



40 a 60 % en peso, referido a la mezcla de tres componentes sin ulteriores aditivos.

5. Los ésteres de celulosa según la presente invención serán acetobutirato de celulosa (CAP) o acetopropionato de celulosa (CAP), en los cuales como mínimo la mitad de los grupos hidroxilo esterificables de la celulosa están esterificados con ácido butírico o bien ácido propiónico.
10. Los pesos moleculares de los éteres de celulosa a emplear pueden variar dentro de amplios límites. Se indican, por lo general, en forma de viscosidades de solución. Tienen preferencia aquellos ésteres de celulosa con una viscosidad según ASTM-D-871-56, fórmula B de 0,1 - 20 segundos. Los ésteres de celulosa se obtienen según métodos usuales de la celulosa y los correspondientes anhídridos de ácido.
15. Los ésteres de celulosa, a emplear según la presente invención, no contienen grupos ácidos. Especialmente adecuado es CAB con aproximadamente un 17 a 21 % en peso de ácido acético, referido al éster de celulosa y aproximadamente un 45 a 50 % en peso de ácido butírico, referido al éster de celulosa, y con una viscosidad según ASTM-D-871-56 fórmula B de 0,1 - 5 segundos, así como índices OH de 0 a 70 mg KOH/g CAB.
- 20.

25. El CAB y/o CAP se emplean en cantidades de un 3 a 30 % en peso, preferentemente un 5 a 20 % en peso, referido al sistema de tres componentes sin ulteriores aditivos.

30. Las mezclas de la presente invención contiene los inhibidores de la polimerización usuales, en las cantidades usuales, que evitan una gelificación prematura incontrolada, por ejemplo, hidroquinona, toluhidroquinona, p-



benzoquinona, p-terc.-butilpirocatequina, cloranilo, naf-  
toquinona, compuestos de cobre o p-nitrosodimetilanilina.

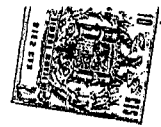
5. Como iniciadores formadores de radicales son adecua-  
dos, por ejemplo, peróxido de benzoilo, perbenzoato de  
terc.-butilo, peróxido de terc.-butilo, peróxido de ciclo-  
hexanona, peroctoato terc.-butílico, azoisobutirodinitri-  
lo, hidroperóxido cumólico, etc.

10. Espesadores químicos conocidos son los óxidos e hi-  
dróxidos de los metales del segundo grupo principal del  
sistema periódico, preferentemente los óxidos e hidróxidos  
del magnesio y calcio, a los cuales, en caso dado, se les  
han agregado reducidas cantidades de agua.

15. Como agentes tixotrópicos son adecuados los usuales,  
por ejemplo, los inorgánicos, tales como aerosil, o los  
orgánicos, que contienen grupos amida de ácido o grupos  
uretano, o las ciclohexilamidas de ácidos grasos superio-  
res (DAS 1.182.816, 1.217.611, patente belga 693.580).

20. Aditivos usuales son los materiales de carga orgáni-  
cos inertes, tales como carbonato de calcio, silicatos,  
arcillas, cal, carbón, fibras reforzadoras, tales como fi-  
bras de vidrio, también en forma de tejido o esteras, fi-  
bras orgánicas sintéticas, algodón, amianto o tejido de  
metal, pigmentos orgánicos e inorgánicos, colorantes, lu-  
bricantes y agentes de separación, tales como estearato  
25. de zinc, absorbentes de rayos ultravioletas, etc.

30. La mezcla de las mezclas de tres componentes según  
la presente invención con los inhibidores de polimerización,  
formadores de radicales, espesadores químicos, agentes ti-  
xotrópicos y los demás aditivos usuales se efectúa en ama-  
sadoras o en un tren de cilindros o, en ensayos manuales



pequeños, en un mortero, para la obtención de la masa de prensado o bien de moldeo de la presente invención, térmicamente endurecible.

5. En lugar o junto con fibras de vidrio se pueden emplear también esteras de fibras de vidrio o tejidos de fibras de vidrio para la obtención de las masas de prensado o bien de moldeo térmicamente endurecibles según la presente invención, tal y como ya se ha mencionado. En este caso se efectúa la impregnación de las esteras de las fibras de vidrio con la masa moldeable a endurecer, a continuación de lo cual se efectúa un almacenamiento de 1 a 10 días en recipientes cerrado, por ejemplo, empleando láminas de cobertura.
10. Las masas de moldeo o bien de prensado que contienen espesadores químicos, térmicamente endurecibles, según la presente invención, poseen superficies secas, no pegajosas, que, una vez efectuado el endurecimiento, son impecables y brillantes.
15. Como complemento y contrario a las enseñanzas existentes sobre las masas moldeables endurecibles sin merma a base de mezclas de tres componentes, compuestas de poliésteres insaturados, monómeros de vinilo copolimerizables y ésteres de celulosa (según DT-OS 1.694.857, DT-OS 1.794.323 o bien patente US 3.642.672) se descubrió que los poliésteres insaturados, como componentes de las mezclas de tres componentes según la presente invención, en principio son adecuadas independientemente de un contenido en ésteres de ácidos dicarboxílicos  $\alpha$ ,  $\beta$ -etilénicamente insaturados radicalmente polimerizables, siempre que su compatibilidad con estireno sea lo suficientemente reducida y se
- 20.
- 25.
- 30.



encuentre entre un 45 % en peso y un 90 %, preferentemente entre un 50 % en peso y 90 % en peso de poliéster insaturado.

5. Este hallazgo es sorprendente y permite el empleo de poliésteres insaturados que sean variables entre amplios límites respecto a su contenido en dobles enlaces C=C, esto es, todos los usuales.

Objeto de la presente invención son, por lo tanto, también las mezclas de tres componentes que contienen:

10. a) 20 a 70 % en peso de poliésteres no cristalizantes que contienen restos de ácidos dicarboxílicos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados.
- b) 20 a 70 % en peso de monómeros de vinilo copolimerizables y
15. c) 3 a 30 % en peso de aceto butirato de celulosa (CAB) y/o aceto propionato de celulosa (CAP), caracterizado porque los poliésteres no cristalizantes, que contienen restos de ácidos dicarboxílicos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados, tienen una compatibilidad de estireno entre un
20. 45 % en peso y un 90 % en peso de poliéster insaturado.

Estas mezclas se pueden elaborar según procedimientos usuales en la técnica a masas de moldeo y prensado endurecibles sin merma, pudiéndose agregar o bien utilizar al mismo tiempo, como ya se ha mencionado al principio en

25. esta solicitud, inhibidores de polimerización, iniciadores de polimerización, espesadores químicos, en caso dado, agentes tixotrópicos, y/o materiales de carga, y/o materiales fibrosos, y/o pigmentos, y/u otros aditivos para resinas a base de poliésteres insaturados, tal y como se

30. describe y explica en la presente solicitud.



Objeto de la presente invención son, por lo tanto, también masas de moldeo o bien de prensado a base de estas mezclas de tres componentes mencionadas en último lugar, así como el empleo de estas masas de moldeo o bien de prensado, endurecibles sin merma, para la obtención de cuerpos conformados.

5.

Para las mezclas de tres componentes mencionadas en último lugar, así como para las masas de moldeo y prensado endurecibles, sin merma, obtenibles de ellas, valen las explicaciones efectuadas en la solicitud respecto a las proporciones de mezclas adecuadas, así como a las definiciones de los conceptos, propiedades, ventajas técnicas, procedimiento de fabricación, fines de empleo y terrenos de aplicación.

10.

15.

Ejemplos y ensayos comparativos

Los porcentos significan porcentos en peso.

Las indicaciones de viscosidad son mediciones efectuadas en el viscosímetro de caída de bola según Höppler a 20°C.

20.

Obtención de poliéster insaturado (UP):

Los poliésteres insaturados se obtienen en forma conocida por condensación en fusión y se disuelven al 65 % en estireno. Antes de la disolución se le agrega hidroquinona al poliéster.

25.

La composición de los poliésteres, así como los números característicos de las soluciones se han resumido en forma de tablas.

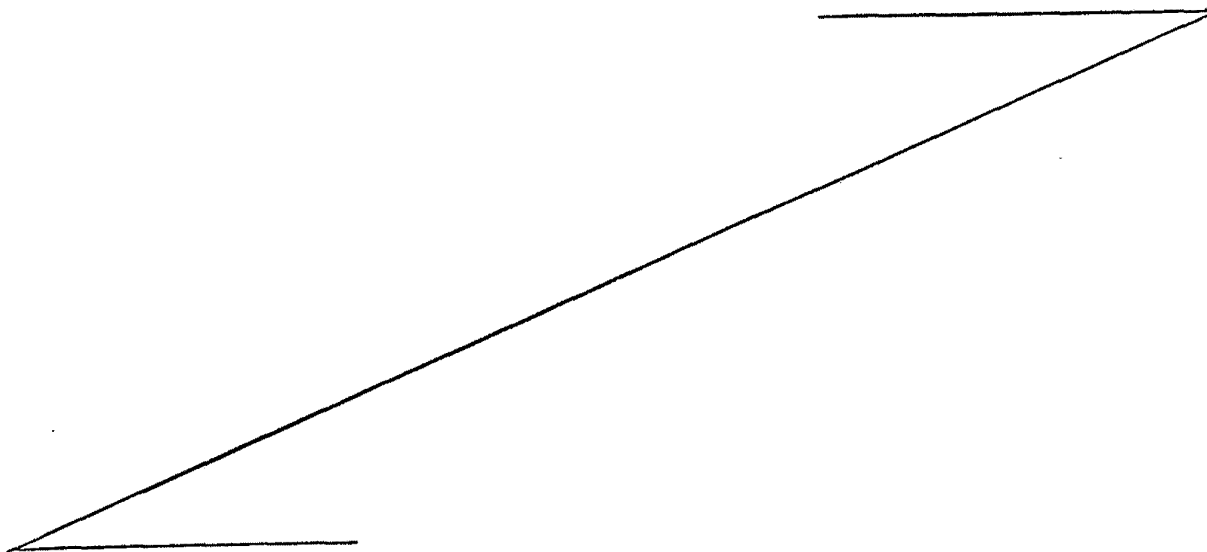
30.



		UP 1a comparación	UP 1b comparación	UP 1c
Anhídrido maléico	g	938	803	794
Anhídrido ftálico	g	64	266	281
Propilenglicol-1,2	g	836	836	608
Etilenglicol	g	-	-	186
Hidroquinona	g	0,33	0,34	0,34
<u>Números característicos del poliéster:</u>				
Acido etilendicarboxílico	/100 g	0,58	0,48	0,48
Compatibilidad con estireno	%	38	25	38
<u>Números característicos de la solución de estireno:</u>				
Contenido en sólidos	g	65	65	65
Viscosidad (20°C)	cP	2200	2300	2200
Índice ácido	mg KOH/g	22	17	18



		UP 2a	UP 2b	UP 2c	UP 2d
Anhídrido maléico	g	882	774	706	666
Anhídrido ftálico	g	148	311	414	474
Propilenglicol-1,2	g	494	418	380	342
Etilenglicol	g	279	341	372	403
Hidroquinona	g	0,32	0,33	0,34	0,34
<u>Números característicos del poliéster:</u>					
Acido etilendicarboxílico	/100 g	0,56	0,48	0,43	0,39
Compatibilidad con estireno	%	56	57	57	56
<u>Números característicos de la solución de estireno:</u>					
Contenido en sólidos	%	65	65	65	65
Viscosidad (20°C)	cP	1900	1850	2400	2400
Índice ácido	mg KOH/g	23	23	21	22





		UP 3a	UP 3b	UP 3c
Anhídrido maléico	g	784	774	774
Anhídrido ftálico	g	296	311	311
Propilenglicol-1,2	g	508	456	380
Etilenglicol	g	267	310	372
Hidroquinona	g	0,34	0,33	0,33
<u>Números característicos del poliéster:</u>				
Acido etilendicarboxílico	/100 g	0,48	0,48	0,48
Compatibilidad con estireno	%	45	50	60
<u>Números característicos de la solución de estireno:</u>				
Contenido en sólidos	%	65	65	65
Viscosidad (20°C)	cP	2200	2700	2500
Índice ácido	mg KOH/g	18	19	20



Obtención de las mezclas según la presente invención:

5. Para la obtención de las mezclas de la presente invención se mezclan, en cada caso, 60 partes en peso de las soluciones de poliéster insaturado UP 1 a 3, en cada caso, con 40 partes en peso de una solución compuesta de 12 partes en peso de un acetobutirato de celulosa (CAB I) y 28 partes en peso de estireno, que se preparó a 80° C.

10. El CAB I es un acetobutirato de celulosa con un contenido de un 18 % de ácido acético y un 45 % de ácido butírico, así como con una viscosidad según ASTM-D-871-56 fórmula B de 0,2 segundos.

Composición de las mezclas de la presente invención:

15. 60 partes en peso de solución de UP 1 a 3 compuesta de:

39 partes en peso de poliéster insaturado,

21 partes en peso de estireno

40 partes en peso de solución de CAB I

20. compuesta de:

12 partes en peso de CAB I

28 partes en peso de estireno

100 partes en peso de mezcla      100 partes en peso.

25. La soluciones de poliéster estirénicas que contienen CAB I se denominan a continuación como UP 1 CAB a UP 3 CAB y representan los ejemplos y ensayos comparativos.

30. El enjuiciamiento de las mezclas de la presente in-



vención se efectúa, en cada caso, en una pieza prensada, endurecida, que se fabrica de esteras de resina espesadas.

Obtención de las esteras de resina:

5. En cada caso 100 partes en peso de la soluciones UP 1 CAB a UP 3 CAB se mezclan íntimamente con los aditivos mencionados a continuación en un amasador o en un tren de cilindros, y con ello se impregna, en la proporción cuantitativa indicada, una estera de seda de vidrio, la estera se protege por ambos lados con láminas de cobertura, se enrolla y se almacena durante 7 días a temperatura ambiente.
- 10.

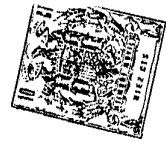
Composición de las esteras de resina:

- 100,00 partes en peso de solución de UP 1 CAB a UP 3 CAB  
100,00 partes en peso de carbonato de calcio  
15. 1,50 partes en peso de óxido de magnesio  
4,00 partes en peso de estearato de zinc  
.1,65 partes en peso de negro de óxido de hierro  
3,35 partes en peso de rojo de óxido de hierro  
0,75 partes en peso de perbenzoato terc.-butílico
20. 52,80 partes en peso de estera de seda de vidrio

Preparación de las piezas prensadas

- Después de almacenar 7 días, las esteras de resina a temperatura ambiente se retiran las láminas de cobertura y en cada caso 125 g de la estera de resina espesada se prensa a placas (12 x 12 cm) con una nervadura diagonal así como un tetón durante 5 minutos a 145 ° C con 120 kg/cm<sup>2</sup>.
- 25.

30. El porcentaje de merma lineal, medido a lo largo de la nervadura diagonal de la placa endurecida de las



mezclas de resina de la presente invención, se ha resumido en la tabla a continuación

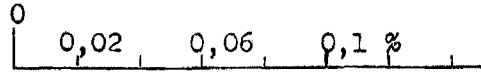
Los valores son valores medios de tres placas distintas.

5.

TABLA

Base de resina.

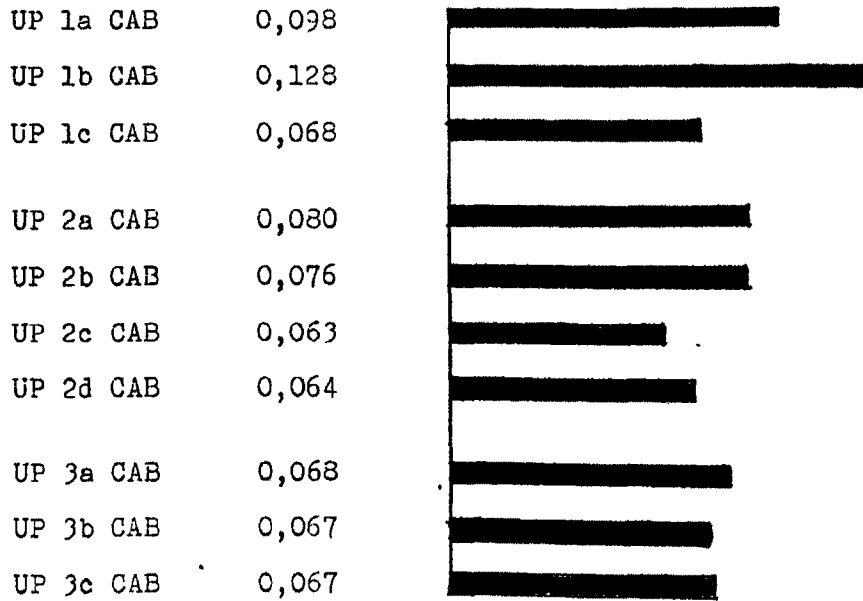
% de merma



10.

15.

20.



Los resultados de la tabla confirman las enseñanzas de la presente solicitud de patente.

N O T A

25.

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

30.



- Patente, presentada en la República Federal Alemana con fecha 20 de enero de 1973, bajo el número P 23 02 842.4 ; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que
5. constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de Invención por 20 años en España, sobre : PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES DE MOLDEO A BASE DE POLIESTERES INSATURADOS; caracterizándose por lo siguiente:
10. 1.- Procedimiento para la obtención de composiciones de moldeo a base de poliésteres insaturados, caracterizado porque en una primera etapa, se disuelve 3-30% en peso de acetobutirato y/o acetopropionato de celulosa en 20-70% en peso de monómeros de vinilo copolimerizables,
15. a una temperatura de aproximadamente 80°C; en una segunda etapa, la solución resultante se mezcla, a esta temperatura, con una solución en el monómero vinílico copolimerizable de 20-70% en peso de un poliéster insaturado, no cristalizante, conteniendo restos de ácidos dicarboxílicos  $\alpha$  ,  $\beta$ -insaturados que tienen una compatibilidad con el estireno entre un 45% en peso y un 90% en peso de poliéster insaturado o una compatibilidad con el estireno entre un 30% en peso y 90% en peso de poliéster insaturado y un contenido entre 0,53 y 0,20 equivalentes restos de ácido dicarboxílico radicalmente polimerizable,  $\alpha$ ,
20.  $\beta$ -etilenicamente insaturado por 100 g de poliéster insaturado; y en una tercera etapa, se enfría la mezcla a temperatura ambiente.
25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los poliésteres insaturados tienen una
- 30.

A handwritten signature in black ink, consisting of several stylized, overlapping loops and lines, located at the bottom left of the page.



compatibilidad con estireno entre un 50 % en peso y un 90 % en peso.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los poliésteres insaturados tienen una compatibilidad con estireno entre un 35 % en peso y 90 % en peso de poliéster insaturado y un contenido entre 0,50 y 0,20 equivalentes de restos de ácido dicarboxílico radicalmente polimerizables,  $\alpha$  ,  $\beta$ -etilénicamente insaturado, por 100 g de poliéster insaturado.

4.- Procedimiento para la obtención de composiciones de moldeo a base de poliésteres insaturados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 23 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 19 ENE. 1974

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

A. GOMEZ ACEBO Y CODET

D. p. Firmado: L. Gaeta Fernández