

1535209

Int. Cl. CO8J, CO8L

PATENTE DE INVENCION
Ref. Le A 15 582-Spa.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DISPERSIONES ORGANI
CAS POLIMERIZABLES.

=====

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

=====

La presente invención se refiere a un procedi-
miento para preparar masas moldeables que endurecen con
reducida merma, a base de poliésteres insaturados, monó-
meros copolimerizables y copolímeros de etileno-éster de
vinilo.

5

Las resinas de poliéster convencionales,

endurecibles bajo calor, muestran una considerable merma de polimerización, lo que representa una grave desventaja en la fabricación de cuerpos conformados con superficie impecable. Por numerosas publicaciones (por ejemplo, publicaciones alemanas DOS números 1.192.820, 1.694.857, 1.803.345, 1.953.062, 2.051.663, 2.061.585, patente francesa 1.148.285) se conoce que las masas moldeables de poliéster que antes del endurecimiento han sido mezcladas con determinados termoplásticos, se pueden endurecer con poca merma. Como termoplásticos adecuados para esta finalidad se han propuesto, por ejemplo, los homo- ó copolímeros del estireno, poliacrilatos, polimetacrilatos, ésteres de celulosa y polietileno. Si bien estos aditivos producen una disminución de la merma de la polimerización son, sin embargo, con excepto del polietileno, solubles en los sistemas de poliéster/monómero, ó bien sólo se pueden reunir con este sistema bajo una formación de emulsión. Tales masas de resina tienen, por lo general, una viscosidad indeseadamente alta, lo que dificulta considerablemente la elaboración de las resinas, y hacen, por ejemplo, de la incorporación de materiales de carga, y del transporte y homogenización de estas resinas unos procesos lentos e industrialmente innecesariamente caros.

Siempre que los sistemas de resina de poliéster/termoplástico tiendan a desmezclarse, los componentes sólo se pueden reunir para la formación de ésteres poco antes de su elaboración, ya que sino se presenta una distribución desigual en las esteras de resina.

Por lo general se exuda durante la maduración de las esteras una parte de los termoplásticos, lo que conduce a superficies pegajosas de las esteras y, con ello, a una ma

la separación de las láminas de separación generalmente usadas. El resultado son superficies cualitativamente malas en las piezas prensadas con lugares mates y formación de recubrimientos sobre las herramientas.

5 La mayoría de las resinas de poliéster endurecibles con poca merma, hasta ahora conocidas, se colorean de un color intensamente blanco durante el endurecimiento. Este fenómeno produce, independientemente del espesor de los cuerpos conformados, un blanqueo del tono de color mas ó menos fuerte, de manera que no es posible un teñido igualado de las
10 piezas moldeadas de distinto espesor.

También al emplear poliestireno, que es insoluble en los sistemas de poliéster/monómero, como aditivo reductor de la merma, se tienen por una compatibilidad insuficiente
15 de estas resinas con las fibras de vidrio y por la obtención de superficies malas y un teñido desigual en las piezas conformadas, unas desventajas que impiden la aplicación exitosa de tales masas de resinas (véase también patente alemana 1. 241.983, columna 1, línea 30 - 43).

20 Por la patente alemana 1.241.983 se conoce un procedimiento para la obtención de masas moldeables de buena compatibilidad con las fibras de vidrio, endurecible con poca merma a cuerpos conformados, libres de tensión, a base de poliésteres insaturados con monómeros copolimerizados que,
25 como aditivo termoplástico, contienen 10 - 90 % en peso de copolímero de etileno-acetato de vinilo. Como se indica en la descripción, estos copolímeros se pueden mezclar con 10 -
- 98 % en peso de acetato de vinilo si el proceso de mezcla se efectúa por fusión; si los copolímeros de etileno-acetato
30 de vinilo se han de emplear para mezclas pastosas, se han de

emplear asimismo productos con mas de un 40 % en peso de acetato de vinilo; además se recomiendan copolímeros con mas de un 45 % en peso de acetato de vinilo para soluciones estirénicas, a los cuales hay que agregar entonces poliésteres sólidos ó soluciones de poliésteres altamente concentradas.

Mientras que, sin embargo, los copolímeros con un contenido en acetato de vinilo superior a aproximadamente un 60 % en peso son solubles en los sistemas de poliéster/monómero y por lo tanto, originan la indeseada alta viscosidad arriba mencionada, los copolímeros con un contenido en acetato de vinilo de aproximadamente 25 ó 30 a 60 % en peso, si bien se disuelven en monómeros copolimerizables, al agregar el poliéster coagulan sin embargo los copolímeros y precipitan en forma de gel, y forman una fase sedimentada, claramente visible, por lo que son inadecuados para la obtención de sistemas estables al almacenamiento.

Sorprendentemente se ha descubierto ahora que una adición de copolímeros de etileno-éster de vinilo finamente particulados, con un contenido en éster de vinilo de 0,5 - 20 % en peso, conducen a dispersiones polimerizables estables al almacenamiento, que, debido a su reducida viscosidad (que por regla general es inferior a 2.500 cP, medido según DIN 53 015 a 25° C.) se pueden transportar sin dificultad y además pueden recibir cantidades extremadamente altas de materiales de carga. Tales suspensiones ofrecen todas las ventajas de una resina de un solo componente. El copolímero de etileno-éster de vinilo se puede sustituir hasta en una proporción de un 50 % en peso ventajosamente por polietileno. Las dispersiones de la presente invención cumplen, en forma hasta ahora desconocida, todas las exigencias de la práctica;

especialmente sorprende la superficie verdaderamente impecable y el igualado teñido de los cuerpos conformados fabricados.

5 La obtención de las dispersiones se efectúa convenientemente por distribución mediante un grupo agitador sencillo. Debido a las fuerzas de cizallamiento reducidas a aplicar se evita un aumento de la temperatura en el sistema de dispersión; la suspensión obtenida es suficientemente estable al almacenamiento pero se puede mejorar aún mediante el
10 empleo de agentes de dispersión. La mezcla con los copolímeros, ó bien con el polietileno, se efectúa convenientemente en forma finamente pulverizada, pero sin embargo la adición también es posible en cualquier otra forma.

15 Los poliésteres insaturados, empleados en la dispersión de la presente invención, se obtienen según procedimientos conocidos por policondensación de como mínimo un ácido dicarboxílico α, β -etilénicamente insaturado ó de sus derivados formadores de éster, en caso dado en mezcla con
20 hasta 90 moles-%, referido al componente ácido insaturado, de como mínimo un ácido dicarboxílico saturado ó de sus derivados formadores de éster con un alcohol, como mínimo divalente. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos insaturados ó de sus derivados, a emplear con preferencia, son ácido maléico ó anhídrido de ácido maléico y ácido fumárico. Sin embargo, se
25 pueden emplear, también, ácido mesacóico, ácido citracóico, ácido itacóico ó ácido cloromaléico. Ejemplos de los ácidos dicarboxílicos saturados empleados, ó de sus derivados, son el ácido ftálico ó el anhídrido del ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido hexa- ó tetrahidroftálico,
30 ó bien sus anhídridos, ácido endometilentetrahidroftálico, ó

su anhídrido, ácido succínico ó bien anhídrido de ácido succínico y ésteres y cloruros del ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico. Para obtener resinas de difícil inflamación se pueden emplear, por ejemplo, ácido hexaclorodimetilentetrahidroftálico, tetracloroftálico ó tetrabromoftálico.

La ininflamabilidad se puede lograr también mediante adición de compuestos halogenados, no condensados en el poliéster, tales como por ejemplo cloroparafina. Poliésteres a emplear con preferencia contienen restos de ácido maléico, que pueden estar sustituidos hasta en 25 moles-% por restos de ácido ftálico ó ácido isoftálico.

Como alcoholes divalentes se pueden emplear etilenglicol, propandiol-1,2, propandiol-1,3, dietilenglicol, dipropilenglicol, butandiol-1,3, butandiol-1,4, neopentilglicol, hexandiol-1,6, perhidrobisfenol y otros. Con preferencia se emplean etilenglicol, propandiol-1,2, dietilenglicol y dipropilenglicol.

Los poliésteres a emplear con preferencia deben tener una elevada proporción en enlaces dobles polimerizables, ya que las masas de la presente invención se prensan y desmoldean a altas temperaturas (140 - 160° C.) y, por lo tanto, han de presentar una estabilidad térmica correspondientemente alta.

Los índices de acidez de los poliéster empleados deberán encontrarse entre 1 y 50, preferentemente entre 1 y 25, los índices OH entre 10 y 100, preferentemente 20 y 50, y los pesos moleculares entre unos 500 y 10.000, preferentemente entre unos 700 y 3.000 (determinados osmométricamente por presión de vapor en dioxano y acetona como disolvente; con valores diferentes deberá valer el valor mas bajo).

Como monómeros de vinilo copolimerizables en el sentido de la presente invención son adecuados los compuestos insaturados usuales en la tecnología de los poliésteres, que contienen preferentemente grupos vinilo α -sustituídos ó grupos alilo β -sustituídos, preferentemente estireno; pero también se pueden emplear los estirenos, por ejemplo, clorados y alquilados en el núcleo, pudiendo los grupos alquilo contener 1 - 4 átomos de carbono, tales como por ejemplo, viniltolueno y vinilbenceno, α -metilestireno, terc.-butilestireno, cloroestireno; ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos con 2 - 6 átomos de carbono, preferentemente acetato de vinilo, vinilpiridina, vinilnaftalina, vinilciclohexano, ácido acrílico y ácido metacrílico y/ó sus ésteres con 1 - 4 átomos de carbono en el componente alcohol, sus amidas y nitrilo, anhídrido, semiéster y diéster de ácido maléico con 1 - 4 átomos de carbono en el componente alcohólico, semi- y diamidas ó imidas cíclicas, tales como N-metilmaleinimida ó N-ciclohexilmaleinimida, compuestos alílicos tales como benzeno alílico y ésteres alílicos, tales como acetato de alilo, acrilato de alilo, metacrilato de alilo, ftalato de dialilo, isoftalato de dialilo, fumarato de dialilo, carbonatos de alilo, carbonatos de dialilo, fosfato trialílico y cianurato trialílico.

Los polímeros de etileno, que entran en consideración para el procedimiento de dispersión de la presente invención, se obtienen según los conocidos procedimientos de reactor de tubos ó reactor de agitación. Se trata de homopolímeros de etileno y de aquellos copolímeros de etileno que contienen propionato de vinilo, preferentemente, sin embargo, acetato de vinilo en cantidades de 0,5 - 20 % en peso, preferentemente 7 - 15 % en peso, en casos especiales 8 - 10 % en

peso.

Objeto de la presente solicitud son dispersiones orgánicas, endurecibles con poca merma, estables al almacenamiento, fluidas y bombeables, de 35 - 59 % en peso de poliésteres insaturados, 40 - 64 % en peso de monómeros de vinilo copolimerizables, 1 - 20 % en peso de polímeros de etileno y, en caso dado, hasta 15 % en peso de agentes de dispersión, caracterizado porque como polímeros de etileno se emplean copolímeros de etileno/acetato de vinilo y/o etileno/propionato de vinilo con un contenido en éster de vinilo de 0,5 - 20 % en peso, pudiendo hasta un 50 % en peso del copolímero estar sustituido por polietileno.

Los valores del índice de fusión, medidos según DIN 53 735 a 190° C. y bajo una carga de 2,16 kp., de los aditivos reductores de la merma se encuentran en la zona desde no fluibles hasta 1.000; preferentemente se emplean los tipos de polietileno con valores de índice de fusión entre 0,1 y 20.

Naturalmente, para la dispersión de la presente invención no sólo son adecuados los polietilenos de alta presión, sino también los tipos de polietileno obtenidos según procedimientos de baja presión ó de presión media, pero también los homopolietilenos ó copolímeros de etileno/éster de vinilo obtenidos según procedimientos especiales.

La estabilidad de las dispersiones se influencia positivamente por la adición de agentes de dispersión.

Agentes de dispersión especialmente eficaces son los monómeros copolimerizables, ó los polímeros de alto peso molecular solubles en poliésteres insaturados ó en una mezcla de poliéster/monómeros.

Agentes de dispersión especialmente preferentes son los copolímeros de etileno-acetato de vinilo que contienen preferentemente 70 a 99 % en peso, en casos especiales 65 -
- 75 % en peso, de acetato de vinilo y presentan una viscosi-
5 dad Mooney de como mínimo 15, preferentemente de 40 a 65 Mooney, medido según DIN 53 523 (L-4) pero también los acetatos de polivinilo.

Además, también son adecuados como agentes de dispersión los homo- y copolímeros del éster de ácido poli(met)-
10 acrílico que contienen 1 a 24 átomos de carbono en el componente alcohólico, tales como por ejemplo poliacrilato de decilo, ó los copolímeros del etileno con un contenido en etileno de hasta un 60 % en peso con ésteres de ácido (met)acrílico que contienen 1 a 24 átomos de carbono en el componente
15 alcohólico, ó con ésteres de vinilo de ácidos mono- ó dicarboxílicos con 1 a 19 átomos de carbono ó con sus productos de saponificación. Muy buenos agentes de dispersión son también los polímeros de injerto con los mencionados polímeros como sustrato de injerto.

Además, como agentes de dispersión son adecuados
20 los poliéteres, tales como el óxido polietilénico, óxido polipropilénico y los copolímeros de estos dos compuestos, los ácidos grasos etoxilados, saturados e insaturados, con 4 a 30, preferentemente con 6 a 19 átomos de carbono, sus ésteres,
25 que contienen 1 a 24 átomos de carbono en el componente alcohólico, sus amidas y nitrilos, los alcoholes grasos con 1 a 30, preferentemente con 4 a 16 átomos de carbono, ó también los polímeros de injerto con estos polímeros como sustratos de injerto, tal y como se describen, por ejemplo, en
30 la publicación alemana DAS 1.137.554.

Como polímeros de injerto son adecuados los aromatos de vinilo, tales como viniltolueno, α -metilestireno, terc.-butilestireno, cloroestirenos, preferentemente sin embargo el mismo estireno insustituído; acetato de vinilo, ácido (met)acrílico, sus nitrilos y ésteres, cuyo componente alcohólico puede contener 1 - 18 átomos de carbono, tales como por ejemplo, metacrilato de metilo ó acrilato de etilo, (met)acrilnitrilo, anhídrido maléico, semi- y diéster de ácido maléico con 1 - 30, preferentemente 4 a 16 átomos de carbono en el componente alcohólico. Naturalmente se pueden emplear como sustratos de injerto y como monómeros de injerto también las mezclas de los compuestos mencionados.

Agentes de dispersión adecuados son, además, los derivados de celulosa tales como celulosa metilica, celulosa hidroxietilica ó éster de celulosa, por ejemplo, acetato de celulosa, acetopropionato de celulosa, acetobutirato de celulosa ó nitrocelulosa.

En la obtención de la dispersión, algunas veces no se puede evitar totalmente la introducción de agua, que, por ejemplo, puede estar disuelta en el agente de dispersión. Frecuentemente, sin embargo, esto no es una desventaja; por el contrario, a veces se agregan deliberadamente pequeñas cantidades de agua, ya que mediante esta medida se puede mejorar la estabilidad de la dispersión.

El sistema de resina sintética terminada puede contener hasta un 5 % en peso de agua; por regla general, sin embargo, el contenido en agua es inferior al 1 % en peso.

Los agentes de dispersión se agregan en una concentración de 0,001 a 20 % en peso, preferentemente de 0,5 - 3 % en peso, referido a la dispersión terminada.

Para evitar una polimerización prematura indeseada de la dispersión polimerizable es recomendable agregar ya durante la preparación un 0,001 - 0,1 % en peso de inhibidores de la polimerización ó de antioxidantes. Agentes adecuados de este tipo son, por ejemplo, los fenoles y los derivados del fenol, preferentemente los fenoles estéricamente impedidos, que, en ambas posiciones ó, con respecto al grupo hidroxifenólico, contienen sustituyentes de alquilo con 2 - 6 átomos de carbono, aminoras, preferentemente acrilaminas secundarias y sus derivados, quinonas, sales de cobre de ácidos orgánicos, compuestos de adición de haluros de cobre-(I) con fosfitos, tales como, por ejemplo, 4,4'-bis-(2,6-di-terc.butilfenol), 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc.butil-4-hidroxibenzil)-benceno, 4,4'-butiliden-bis-(6-terc.butil-m-cresol), 3,5-di-terc.butil-4-hidroxibenzil-fosfonato de dietilo, N,N'-bis-(β -naftil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis-(1-metilheptil)-p-fenilendiamina, fenil- β -naftilamina, 4,4'-bis-(α , α -di-metilbenzil)-difenilamina, 1,3,5-tris-(3,5-di-terc.butil-4-hidroxihidrocinaoiló)-hexahidro-s-triazina, hidroquinona, p-benzoquinona, toluhidroquinona, p-terc.butilpirocatequina, cloranilo, naftoquinona, naftenato de cobre, octoato de cobre, Cu(I)Cl/trifenilfosfito, Cu(I)Cl/trimetilfosfito, Cu(I)Cl/tricloroetilfosfito, Cu(I)Cl/tripropilfosfito, p-nitrosodimetilanilina.

Otros estabilizadores adecuados se describen en "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), 4ª edición, tomo XIV/1, páginas 433 - 452, 756, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1.961. Muy adecuada es, por ejemplo, la p-benzoquinona en una concentración de 0,01 a 0,05 % en peso, referido a la dispersión terminada.

Los copolímeros de etileno/éster de vinilo empleados según la presente invención se destacan en forma especialmente ventajosa debido a que a temperatura ambiente son insolubles en los monómeros de vinilo copolimerizables, por ejemplo, estireno, y que las dispersiones homogéneas, de partícula fina, de estos copolímeros tienen muy baja viscosidad en los sistemas poliéster/monómero. Además, los cuerpos conformados, obtenidos de estas dispersiones bajo empleo de los aditivos usuales, presentan un brillo excelente, unos valores de merma muy favorables y excelente distribución uniforme del color.

Los polvos particulados en forma suficientemente fina de los copolímeros etileno/éster de vinilo se pueden obtener, bien mediante procedimientos de polimerización adecuados (después de la elaboración de la emulsión por secado por pulverización ó de la suspensión por secado de la corriente) pero también por procedimientos de dispersión adecuados, en los cuales, por ejemplo, un copolímero sólido se disuelve y se reparte en un nódisolvente, ó en una solución de agente de dispersión acuoso bajo rápida agitación ó a temperaturas mas altas a partir de una fusión del copolímero y se distribuye en una solución de agente de dispersión acuosa bajo la acción de fuertes solicitudes de cizallamiento. Los polvos poseen, a pesar de las distintas formas de obtención, propiedades comparables como aditivos reductores de la merma. Por esta razón los polvos se pueden seleccionar bajo puntos de vista económicos.

Los polvos secados se pueden repartir homogéneamente, como ya se ha descrito, por agitación en una mezcla de poliéster/monómero. Una suspensión de sólido de esta clase

tiene considerables ventajas de elaboración, ya que posee viscosidades inferiores a 2.500 cP, en parte inferiores a 1.000 cP, medidas según DIN 53 015 a 25° C. y permite que grandes cantidades de materiales de carga puedan ser incorporados en la dispersión.

Es condición previa el empleo de polvos de termoplásticos finos de granulometría muy reducida. La granulometría es en general suficiente para el margen de aplicación cuando el diámetro de las partículas sin aglomerar es inferior a 30 μ , preferentemente inferior a 10 μ . Si no se logra la distribución del tamaño de partícula necesario no tendrá la suspensión en el sistema poliéster/monómero suficiente estabilidad al almacenamiento, ya que el polvo termoplástico forma una crema.

Sin embargo, es posible producir sin dificultad dispersiones estables fluidas de polímero de etileno en sistemas que contienen poliésteres insaturados y monómeros copolimerizables combinando las dos soluciones de polímeros de etileno y de poliésteres insaturados en monómeros a temperaturas más altas en una zona de alta turbulencia, la mezcla obtenida se retira de esta zona y se mantiene bajo intensa agitación a temperatura más elevada hasta que se haya desarrollado un estado de baja viscosidad, fluido.

Para la realización del procedimiento es ventajoso efectuar la reunión de ambas soluciones en una zona de alta turbulencia bajo actuación simultánea de fuerzas de cizallamiento. Por el contrario, durante la ulterior agitación a temperatura elevada no deben estar presentes ni fuerzas de cizallamiento ni de cavitación ó bien solo en una magnitud negligible.

La zona de alta turbulencia significa en general un recinto de intensa mezcla donde por hora y por parte en volumen del recinto se pasan, como mínimo, 300 partes en volumen del líquido.

5 Tienen preferencia zonas de turbulencia en las cuales el volumen de líquido pasado por hora y por parte en volumen de la zona de turbulencia asciende a 1.200 - 5.400 partes en volumen, es decir, en las cuales el tiempo de residencia de la mezcla en la zona de turbulencia se encuentra entre 6 segundos y menos de 1 segundo.

10 Para la obtención de una zona de alta turbulencia se emplean por lo general dispositivos conocidos, por ejemplo, calderas convencionales provistas de agitador ó mejor aún bombas dotadas de rotores.

15 La energía de mezcla específica en una caldera de agitación intensamente agitada asciende, por regla general, a 10^{-1} a 10^{-3} wátios/cm³. Esta será mayor directamente en la trompa de agitación y es suficiente para la formación de dispersiones con contenidos de polímero de etileno de hasta un 25 % en peso. Como ejemplo, se puede emplear una caldera provista de agitadores de disco e interruptores del flujo, debiendo ascender la proporción entre el diámetro de la caldera y el diámetro de los agitadores de 1 : 0,9 a 1 : 0,2. Al emplear una caldera de agitación de éstas se puede lograr una alimentación independiente y conveniente introduciendo uno de los componentes (solución de poliéster/monómero) directamente en la trompa de agitación y el otro componente (solución de polímero de etileno/monómero) en el árbol hueco del agitador, de manera que ambos componentes se mezclen primero en forma intensa y el contenido en monómero del gel se

20

25

30

reduzca sólo después en una segunda etapa, con intensidad de agitación mas baja y temperatura mas alta.

5 Considerablemente mas adecuadas que las calderas de agitación convencionales son las bombas dotadas de rotores, ante todo debido a que en ellas el tiempo de residencia en la zona de alta turbulencia está exactamente delimitado. Una ejecución especial desarrollada específicamente para alta turbulencia, las así llamadas máquinas de homogenización centrífugas, son especialmente adecuadas para un alto rendimiento; su potencia de mezcla específica es de 5 - 25 watios/cm³. Estas permiten, por lo tanto, una mezcla mas intensa con tiempos de residencia muy cortos, razón por lo que se emplean con preferencia.

15 Para lograr alta estabilidad de suspensión es especialmente conveniente recircular las mezclas que abandona la zona de alta turbulencia a la zona de turbulencia, de manera que las soluciones de polímero de poliéster y polímero de etileno alimentadas frescas en forma continua se reúnan en la zona de alta turbulencia con productos ya previamente mezclados. La solución de poliéster se puede mezclar con la mezcla en recirculación delante de la entrada en la zona de turbulencia y alimentar la solución de polímero de etileno en la zona de turbulencia. También es posible subdividir una corriente, por ejemplo, la de los polímeros de etileno, en varias corrientes parciales y alimentar éstas desde varios lugares a la zona de turbulencia. Para lograr rendimientos de productos extremadamente altos se pueden conectar también varias zonas de turbulencia consecutivas.

25
30 Los contenidos en sólidos de las dispersiones de la presente invención se encuentran entre un 1 a 35 % en pe-

so, preferentemente entre un 5 y 25 % en peso y en casos especiales entre un 11 a 17 % en peso. Contenido en sólidos significa: contenido en polímero de etileno y agente de dispersión en % en peso. El polímero de etileno se disuelve prácticamente siempre en el monómero copolimerizable a temperatura mas elevada. El agente de dispersión ó las combinaciones de agentes de dispersión seleccionados se disuelven asimismo en el monómero con el polímero de etileno, pero se pueden también haber disuelto en el poliéster ó en la solución del monómero de poliéster e introducirse mas adelante en la dispersión terminada. Las concentraciones de las dos soluciones a reunir, de poliéster por una parte, y polímero de etileno por otra parte, se seleccionarán de manera que las soluciones sean fluibles y bombeables a la temperatura de trabajo seleccionada. En principio se podía mezclar también el poliéster sin diluir en la forma descrita con la solución de polímero de etileno/monómero; naturalmente se habría de calentar entonces el poliéster, sin embargo, a una temperatura de unos 140 - 160° C. para que fuese fácilmente bombeable. Como, sin embargo, también la solución de polímeros de etileno se ha de calentar por lo general como mínimo a 70° C. para obtener una solución impecable, se obtendría una temperatura de mezcla demasiado alta al reunir las corrientes cuantitativas y, por lo tanto, una solubilidad indeseadamente alta del polímero de etileno en el sistema, por lo que un modo de actuación de éstos no conduciría al éxito.

La temperatura, al reunir ambas soluciones, se selecciona de manera que, por una parte, en la precipitación de iniciación espontánea del polímero de etileno se forme un gel y, por otra parte, la traslación del monómero de este

gel a la fase de poliéster/monómero se desarrolle durante la
agitación en la forma lo mas rápida posible. "Temperatura
mas elevada" significa una temperatura de 50 - 120° C., pre-
ferentemente entre 60 y 90° C. El final del proceso de dis-
5 persión se indica por el hecho de que disminuye la viscosi-
dad del sistema agitado y con ello simultáneamente las pro-
piedades de viscosidad de la estructura, ésto es, el compor-
tamiento noNewtoniano. Cuando la viscosidad ya no cambie mas
se puede interrumpir el procedimiento y las dispersiones re-
10 sultantes de polímeros de etileno en los sistemas de poliés-
ter/monómero son estables.

La elaboración de la dispersión polimerizable se-
gún la presente invención se efectúa según métodos usuales
por conformación y polimerización bajo aplicación de presión
15 y calor. Como iniciadores de la polimerización se emplean
formadores de radicales, preferentemente peróxidos orgánicos.
Al emplear el procedimiento de prensado en caliente, por
ejemplo, se colocan una ó varias capas de esteras de fibras
de vidrio ó de tejido de fibras de vidrio ó un prensado pré-
20 vio de fibras de vidrio en una herramienta de acero calenta-
da y la dispersión líquida mezclada con el peróxido se vier-
te encima y a continuación se cierra la herramienta con ayu-
da de una prensa, efectuándose la conformación y polimeriza-
ción. Asimismo se puede elaborar la dispersión con ayuda de
25 un procedimiento de estirado de perfiles, impregnándose to-
chos de fibras de vidrio con la dispersión líquida dotada del
peróxido y pasándolas a continuación a través de una tobera,
donde se efectúa la conformación y endurecimiento. Natural-
mente se pueden agregar aditivos, tales como por ejemplo,
30 agentes de carga y/ó pigmentos.

Las esteras de resinas ó masas prensadas obtenidas de la dispersión según la presente invención se prensan por regla general a temperaturas entre 120 y 180° C. y presiones entre 30 y 150 kp/cm². Asimismo se pueden elaborar, sin embargo, según el procedimiento de colada por inyección en máquinas de colada por inyección tradicionales.

Las piezas conformadas obtenidas de la dispersión de la presente invención tienen una superficie lisa, libre de defectos, con un brillo superficial extraordinariamente alto. De especial ventaja es el hecho de que las piezas, contrario a las resinas endurecibles con poca merma usuales, se pueden teñir en forma homogénea. Como no se presenta el efecto de blanqueo, que se origina al endurecer las resinas usuales endurecibles con poca merma (véase publicación alemana DOS 1.694.857), resulta también posible la fabricación de piezas teñidas de oscuro sin que se presente un blanqueo de la tonalidad de color por el efecto marmóreo en otros casos usual. Tampoco las piezas prensadas de gran superficie se deforman. Debido a la alta estabilidad térmica de las resinas de poliéster se pueden lacar las piezas prensadas, obtenidas de la dispersión según la presente invención, según los procedimientos usuales en la industria del automóvil.

Debido a las excelentes propiedades de las dispersiones polimerizables según la presente invención se pueden reproducir múltiples veces las piezas moldeadas obtenidas de éstas. Como ejemplo sea mencionada la aplicación en la industria del automóvil, donde, debido a la reducida merma y la excelente calidad superficial, ahora es posible fabricar piezas de carrocería sin que en el lado exterior se aprecien hundimientos relacionados con las levas de sujeción existen

tes en el interior. Además, para esta finalidad de aplicación es de especial ventaja que las piezas sean de medida exacta y se puedan lacar por el proceso de cochuración. Además, ahora es por ejemplo, posible, al emplear la dispersión de la presente invención, fabricar carcasas con grandes luces, libres de torsión y de medida exacta. De especial interés es el empleo de las dispersiones de la presente invención en la fabricación de muebles. Aquí se destacan ventajosamente la excelente calidad de la superficie y el teñido homogéneo, también en tonalidades oscuras.

Los porcentajes indicados a continuación significan % en peso.

El poliéster A empleado en los ejemplos siguientes es un producto de condensación de:

31 % en peso de propandiol-1,2 ,

17 % en peso de di-1,2-propandiol (= 4-oxa-heptatetraol-1,2,6,7),

40 % de anhídrido de ácido maléico,

12 % de anhídrido de ácido ftálico,

con un índice de acidez de 30, obtenido por calentamiento durante 10 horas a 210° C. Bajo adición de 0,02 % en peso de hidroquinona se disolvió el poliéster resultante en estireno a una solución al 65 % en peso con una viscosidad dinámica de 1.500 cP, medida según DIN 53.015 a 20° C. (= solución de resina de poliéster A).

Como polietileno B se empleó un copolímero de etileno de presión media/acetato de vinilo con un 9 % en peso de acetato de vinilo y un índice de fusión de 12,5, medido según DIN 53 735; como copolímero de etileno-acetato de vinilo C un polietileno de alta presión con un contenido en ace-

tato de vinilo de un 8,5 % en peso y un índice de fusión de 5,1 , medido según DIN 53 735.

5 En "Paraplex P 340" se trata de una resina de poliéster insaturada de la firma Rohm y Haas de Filadelfia, que contiene restos de ácido maléico y propilenglicol (solución al 65 % en estireno). Índice de acidez 20; índice OH: 34; viscosidad de la solución al 65 % en estireno: unos 1.000 cP, medidos según DIN 53 015 a 25° C.

10 En "Paraplex 681" se trata de un polimetilmetacrilato (solución al 30 % en estireno de la firma Rohm y Haas, Filadelfia.

Índice de acidez: 7.

15 Una mezcla de 60 % de "Paraplex P 340" y 40 % de "Paraplex P 681" corresponde a la denominación "Paraplex P 19 C".

En "Paraplex P 730" se trata de un poliestireno ligeramente modificado (solución al 30 % en estireno) de la firma Rohm y Haas, Filadelfia.

20 Una mezcla de 60 % de "Paraplex P 340" y 40 % de "Paraplex 713" corresponde a la denominación "Paraplex P 19 P".

25 En el producto 4270 de la firma Glidden se trata de una resina de poliéster insaturada (solución al 73 % en estireno que por mol de restos de ácido maléico contiene 0,8 moles de restos de propandiol y 0,2 moles de restos de dipropilenglicol. Índice de acidez: 30; índice OH: 46.

En el producto 7105 de firma Glidden se trata de un poliestireno ligeramente modificado (solución al 25 % en estireno).

Ejemplo 1 (ensayo comparativo)

De una resina de poliéster insaturado se preparó una estera de resina teñida de marrón oscuro (tonalidad de color: RAL 8015) según la siguiente receta:

5	Solución de resina de poliéster A	100 partes en peso
	Material de carga (carbonato de calcio, Durcal 5, producto comercial de la firma Omya)	100 partes en peso
	Estearato de zinc	4 partes en peso
10	Perbenzoato de terc.butilo, al 95 %	0,75 partes en peso
	Rojo de óxido de hierro, Bayer 130 B	3,35 partes en peso
	Negro de óxido de hierro Bayer F 318	1,65 partes en peso
15	Oxido de magnesio (Marmag, producto comercial de la firma Merck)	1,5 partes en peso

Con el preparado se impregnó una estera de seda de vidrio (Vetrotex M 612). La estera de resina resultante tenía un contenido en vidrio de un 26 - 28 %. La estera de resina se expuso a una maduración durante 7 días a 25° C. Después de esto tenía una superficie seca; la lámina de polietileno se podía retirar con facilidad.

Ejemplo 2 (ensayo comparativo)

De una resina de poliéster endurecible con poca merma, usual en el mercado, se preparó según el ejemplo 1 una estera de resina teñida de marrón oscuro. En lugar de 100 partes en peso de solución de resina de poliéster A se emplearon 100 partes en peso de una mezcla (Paraplex P 19 C) de 60 % de Paraplex P 340 y 40 % de Paraplex P 681. Los dos componentes se mezclaron previamente mediante un agitador rá

5 pido y se hubieron de elaborar a continuación muy rápidamente, ya que la emulsión formada comenzaba a desmezclarse después de unos 10 minutos. Después de un tiempo de maduración de 8 días tenía la estera de resina una superficie seca; la lámina de polietileno se podía retirar con facilidad.

Ejemplo 3 (ensayo comparativo)

10 Según el ejemplo 1, se preparó una estera de resina teñida de marrón oscuro con una resina de poliéster endurecible pobre en merma, usual en el mercado. En lugar de 100 partes en peso de solución de resina de poliéster A se empleó una mezcla (= Paraplex 719 P) de 60 partes en peso de Paraplex P 340 y 40 partes en peso de Paraplex P 713. Las mezclas obtenidas de ambos componentes con ayuda de un agitador rápido se hubieron de elaborar muy rápidamente, ya que
15 después de unos 15 minutos comenzaban a desmezclarse. Después de un período de maduración de 7 días tenía la estera de resina una superficie pegajosa. La lámina de polietileno resultaba difícil de retirar, se rasgaba fácilmente y arrastraba hilos.
20

Ejemplo 4 (ensayo comparativo)

25 Con ayuda de una resina de poliéster endurecible con poca merma, usual en el mercado, se preparó según el ejemplo 1 una estera de resina de color marrón oscuro. En lugar de la solución de resina de poliéster A se mezcló una mezcla de 50 partes de 7105 y 50 partes en peso de 4270 (Productos comerciales de la firma Glidden). La emulsión obtenida de los dos componentes, con ayuda de un agitador rápido,
30 era inestable y comenzaba a desmezclarse después de unos 30.

minutos.

La estera de resina fabricada de ella tenía, después de un período de maduración de 7 días, una superficie pegajosa, arrastradora de hilos. La lámina de polietileno resultaba muy difícil de retirar y se rasgaba fácilmente.

Ejemplo 5

Una resina de poliéster endurecible con poca merma se preparó según la siguiente receta:

Solución de resina de poliéster A	60 partes en peso
Estireno	28 partes en peso
Polvo de polietileno	12 partes en peso
Hidroquinona	0,03 partes en peso

Se empleó un polvo de polietileno que se obtuvo por secado por pulverización de un látex de polietileno. El polvo tenía una granulometría de 5 - 40 micrometros. El índice de fusión del polietileno era de 1,2, medido según DIN 53 735. El polvo de polietileno se mezcló con ayuda de un agitador de paletas sencillo agitando durante 15 minutos con la solución de resina de poliéster A y con el estireno. La dispersión formada era estable al almacenamiento como mínimo durante 10 días. Según el ejemplo 1 se preparó de ella una estera de resina teñida de marrón oscuro empleándose, en lugar de 100 partes en peso de solución de resina de poliéster A, 100 partes en peso de la mezcla arriba mencionada. Después de un período de maduración de 7 días tenía la estera de resina una superficie absolutamente seca, libre de pegajosidad. La lámina de polietileno se podía retirar con extraordinaria facilidad.

Ejemplo 6

Según el ejemplo 5 se preparó una resina endurecible con poca merma que, como aditivo reductor de la merma contenía el polietileno B.

5 El polvo tenía una granulometría entre 2 y 20 micrometros. La dispersión obtenida resultó estable al almacenamiento durante, como mínimo, 10 días. Según el ejemplo 1 se preparó de ella una estera de resina teñida de marrón oscuro que, en lugar de la solución de resina de poliéster A, 10 contenía 100 partes en peso de la mezcla arriba descrita. Después de un período de maduración de 7 días tenía la estera de resina una superficie absolutamente seca, libre de pegajosidad. La lámina de polietileno se podía retirar con extraordinaria facilidad.

Ejemplo 7

Según la siguiente receta se preparó una dispersión de polietileno:

20 Solución de resina de poliéster A	60 partes en peso
Estireno	28 partes en peso
Copolímero C de etileno/acetato de vinilo	12 partes en peso
p-benzoquinona	0,01 partes en peso

25 El copolímero C se incorporó según el procedimiento descrito en el poliéster insaturado. Se formó una dispersión opaca con una viscosidad de 450 cP, medido según DIN 53 015 a 25° C. La dispersión era estable al almacenamiento durante 15 días, como mínimo. sin formar crema y sin desmezclarse. De la dispersión se preparó una estera de resina según el ejemplo 1, empleándose, en lugar de resina de poliés-

30

ter A, 100 partes en peso de la dispersión arriba descrita.

Después de un tiempo de maduración de 7 días tenía la estera de resina una superficie absolutamente seca, libre de pegajosidad.

5 La lámina de polietileno se podía retirar con mucha facilidad.

Ejemplo 8

10 De las esteras de resina obtenidas según el ejemplo 1 - 7 se prepararon en herramientas de metal, a una temperatura de prensado de 140° C., tabletas y "placas de nervaduras y levas". La fuerza de presión ascendió en las tabletas a 30 kp/cm², en las placas de nervaduras y levas a 150 kp/cm².

Enjuiciamiento

15 Las piezas prensadas de la estera de resina según el ejemplo 1, presentan unas superficies mate, basta, con fuerte estructura de fibras de vidrio, ondas de empuje y líneas de flujo. En el lado liso de la placa de nervaduras y de levas se apreciaban ligeros lugares de hundimiento.

20 Las tabletas estaban muy deformadas. El teñido era homogéneo marrón oscuro. La merma lineal ascendió a un 0,28%.

25 Las piezas prensadas de la estera de resina según el ejemplo 2 mostraban una superficie relativamente lisa, de brillo mate, perturbada, sin embargo por una fuerte estructura de las fibras de vidrio. En el lado liso de la placa de nervaduras y levas se apreciaban ligeros lugares de hundimiento. El teñido era absolutamente inhomogéneo, vetado como mármol con lugares claros y oscuros. Hasta en los lugares

30

mas oscuros el color era mucho mas claro que en las piezas prensadas de las esteras de resina según el ejemplo 1. La merma lineal fue de un 0,15 %.

5 Las piezas prensadas de la estera de resina según el ejemplo 3 tenían una superficie brillante y lisa, casi impecable, con solo ligera estructura de fibras de vidrio que solamente quedaban perturbadas por algunas ligeras manchas de merma. En la placa de nervaduras y de levas se apreciaron sólo ligeros lugares de hundimiento. El tejido era casi homogéneo, ligeramente nebuloso, sin embargo en comparación con 10 las piezas prensadas de la estera de resina según el ejemplo 1, destacadamente mas claras. La merma lineal era de 0,09 %.

15 Las piezas prensadas de la estera de resina según el ejemplo 4 mostraba una superficie lisa, brillante, con estructura de fibra de vidrio que, sin embargo, quedaba perturbada por grandes manchas mates, borrosas. Donde en las piezas prensadas se presentaban manchas quedaba también en el molde un residuo que, al repetir los moldeamientos, se crecía cada vez mas. La placa de nervaduras y de levas mostraba 20 en el lado liso destacados lugares de hundimiento. La merma lineal fue de 0,19 %.

25 Las piezas prensadas de la estera de resina según el ejemplo 5, tenían una superficie impecable que tampoco en los regruesamientos del material en la placa de nervaduras y de levas mostraban lugares de hundimiento. Llamaba la atención el brillo extraordinariamente alto. El tejido era homogéneo y correspondía en su tonalidad a las piezas prensadas de la estera de resina según el ejemplo 1. Ni en las piezas prensadas ni en el molde se presentó revestimiento alguno. 30 La merma fue de 0,25 %.

Las piezas prensadas de la estera de resina según los ejemplos 6 y 7 tenían la misma superficie altamente brillante como las piezas prensadas de la estera de resina según el ejemplo 5. También éstas mostraban un brillo superficial extraordinariamente elevado y ningún lugar de hundimiento en los regruesamientos de material. Estaban teñidos en forma homogénea y de marrón oscuro intenso. La merma lineal fue de un 0 % en las piezas prensadas según el ejemplo 6 y de un 0,15 % en las piezas prensadas según el ejemplo 7.

N O T A

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 unas Solicitudes de Patente, presentadas en Alemania, con fechas 2 de Marzo de 1.974 y 17 de Octubre de 1.974, bajo los números P 24 10 083,2 y P 24 49 397.8, respectivamente, 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 DISPERSIONES ORGANICAS POLIMERIZABLES; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para preparar dispersiones orgánicas polimerizables, fluibles y bombeables, estables al almacenamiento, endurecibles con poca merma, a partir de un 35 - 59 % en peso de poliésteres insaturados, 40 - 64 % en peso de monómeros de vinilo copolimerizables, 1 - 20 % en peso de

5 polímeros de etileno y en caso dado hasta un 15 % en peso de
agentes de dispersión, y en donde, como polímeros de etileno,
se emplean copolímeros de etileno/acetato de vinilo y/o eti-
leno/propionato de vinilo con un contenido en éster de vini-
lo de un 0,5 - 20 % en peso, pudiéndose sustituir hasta un
50 % en peso del copolímero por polietileno; caracterizado
porque las soluciones calentadas a 50 - 120° C. de los poli-
ésteres insaturados y de los polímeros de etileno en monóme-
ros copolimerizables, en caso dado en presencia de agentes
10 de dispersión, se reúnen en una zona de alta turbulencia, la
mezcla resultante se extrae de esta zona y se agita intensa-
mente a temperatura alta hasta que se haya desarrollado un
estado de baja viscosidad, fluido.

15 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque como agente de dispersión se emplea aceta-
to de polivinilo ó copolímeros de etileno-acetato de vinilo
con un contenido en acetato de vinilo de 60 - 99 % en peso y
una viscosidad Mooney de como mínimo 15 Mooney.

20 3ª.- Procedimiento para preparar dispersiones orgá-
nicas polimerizables, tal y como queda sustancialmente des-
crito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 28 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid 18 FEB. 1975

25 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GONZÁLEZ ACEBO Y MODOET
Por el Firmado: L. Gasia Fernández

