



437543

PATENTE DE INVENCION  
=====

Ref: ~~Le-A-16~~ 322-Sp.

COYL

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

Procedimiento para la obtención de masas de resina endurecibles, con poca merma.

=====

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

=====

La presente invención se refiere a la obtención de masas de resina endurecibles, con poca merma, adecuadas para la obtención de masas de moldeo fluidas, a base de poliésteres no cristalinos,  $\alpha, \beta$ -etilénicamente insaturados, compuestos de vini

5



lo o de vinilideno copolimerizables y determinados este-  
de celulosa como aditivos termoplásticos, así como a su ob-  
tención y a su empleo.

5 Desde hace tiempo es usual obtener cuerpos confor-  
mados de poliéster mediante el endurecimiento de masas de mol-  
deco correspondientes en herramientas de metal a temperatura  
más elevada bajo aplicación de presión. Las masas moldeables  
se obtienen, por ejemplo, por impregnación de fibras de vi-  
10 drio, fibras naturales o sintéticas, en la mayoría de los ca-  
sos en forma de esteras o vellones (Rovings) con una resina  
de poliéster que, por regla general, contiene catalizadores  
de endurecimiento, materiales de carga, espesadores químicos  
que aumentan la viscosidad, lubricantes o bien desmoldeantes  
y, en caso dado, pigmentos y/o ulteriores agentes auxiliares.  
15 Según la forma de obtención se obtienen aquí masas de prensa-  
do o esteras de resina en forma de láminas con una superficie  
más o menos pegajosa. Como las esteras de resina tienden a  
deshacerse, ha demostrado ser necesario recubrirlas, durante  
la maduración, por ambos lados con láminas separadoras que,  
20 antes de la elaboración se han de volver a retirar, procesos  
de trabajo que desde hace tiempo se hubiesen deseado supri-  
mir.

Las resinas de poliéster insaturadas convencionales  
25 tienen una merma por polimerización considerable, lo que en  
la fabricación de cuerpos moldeados, que han de presentar su-  
perficie impecables, representa una desventaja muy grave.

Por numerosas publicaciones (publicación alemana  
DOS 1 192 820, DAS 1 694 857, DOS 1 803 345, DOS 1 953 062,  
DOS 2 051 663, DOS 2 061 585, patente francesa 1 148 285)  
30 se conoce que las masas de moldeo de poliéster, con las que



antes del endurecimiento se han mezclado ciertos termoplásticos, por ejemplo, poliacrilato, polimetacrilatos o ésteres de celulosa, se pueden endurecer con muy poca merma.

5 Ya es conocido que la adición de materiales de carga, debido a una especie de "efecto diluidor" reduce la merma de polimerización (véase H. Hagen, Glasfaserverstärkte Kunststoffe, 2ª edición, Springer-Verlag Berlin/Göttingen/Heidelberg 1.961, página 170), en principio es por lo tanto posible  
10 elaborar resinas pegajosas, espesadas por espesadores químicos, mediante adición de materiales de carga, a masas fluidas, sin embargo solo bajo empleo de cantidades de materiales de carga tan considerables, que las masas resultantes ya no presentan propiedades mecánicas útiles.

15 Por la publicación alemana DOS 2 234 307 se conocen masas fluidas, endurecibles con poca merma, a base de poliésteres insaturados cristalinos, monómeros copolimerizables y ésteres de celulosa de ácidos orgánicos. Mediante el empleo de poliésteres cristalinos se logra la fluidez, por la proporción en ésteres de celulosa se reduce la merma por polimerización, y de esta manera se mejora el perfil de la superficie.  
20 Estas masas de moldeo corresponden, respecto a la disminución de la merma de polimerización y la fluidez, a las exigencias que impone la práctica, pero están limitadas a poliésteres cristalinos.

25 Por la publicación alemana DOS 2 302 842 se conocen mezclas de resinas de poliéster endurecibles con poca merma, a base de poliésteres no cristalinos y ésteres de celulosa, que se caracterizan porque los poliésteres o bien tienen una compatibilidad con estireno entre un 45 y 90 % en peso de poliéster insaturado, o una compatibilidad con estireno entre  
30



un 30 y 90 % en peso de poliéster insaturado y un contenido entre 0,20 y 0,53 equivalentes, es decir moles, de ésteres de ácido dicarboxílico  $\alpha, \beta$ -etilénicamente insaturados, radicalmente polimerizables, por 100 g de poliéster insaturado.

5 Los ésteres de celulosa a emplear preferentemente deberán tener una viscosidad correspondiente a un tiempo de salida de 0,1 - 20 segundos, preferentemente de 0,1 - 5 segundos.

10 Como termoplásticos adecuados para reducir la merma de polimerización se han propuesto hasta ahora tanto aquellos que son solubles en compuestos de vinilo ó vinilideno copolimerizables y/o con la resina de poliéster, es decir, en la solución del poliéster en compuestos copolimerizables, como también aquellos que si bien son solubles en los compuestos copolimerizables son incompatibles con el poliéster. Al 15 primero de los grupos pertenecen, por ejemplo, el acetato de polivinilo y el éster de celulosa, al segundo de los grupos, por ejemplo, poliestireno, éster de ácido poliacrílico y ácido polimetacrílico. El empleo de termoplásticos que no se disuelven ni en la resina de poliéster ni en los compuestos 20 copolimerizables, sino que solo se esponjan, tales como por ejemplo polietileno, no han encontrado aceptación en la práctica, debido a las dificultades técnicas.

25 En la elaboración de resinas de poliéster endurecibles con poca merma se presentan dificultades cuando el termoplástico exuda de la masa de moldeo durante el almacenamiento de las masas de prensado o bien durante la maduración de las esteras de resina. En los termoplásticos del grupo mencionado en último lugar está dada esta incompatibilidad desde un principio. En los termoplásticos que son compatibles con el 30 poliéster se presenta este fenómeno debido, a que con los espe



sadores químicos, generalmente adicionados, se varían las condiciones de solubilidad de tal manera que el termoplástico se vuelve incompatible con el poliéster. La consecuencia son superficies pegajosas en las masas de moldeo. Si tales masas se elaboran a esteras de resina, las láminas de separación se separan extraordinariamente mal. Más importante es la desventaja de que estas masas de moldeo tienden a formar recubrimientos sobre los cuerpos de moldeo y las superficies de las herramientas.

Mientras que las piezas de moldeo presentan entonces superficies mates y con manchas, el recubrimiento en las herramientas se puede incrementar de tal manera que las piezas de moldeo no se puedan desmoldear sin más y se haya de desmoldear bajo fuerza, en la mayoría de los casos bajo destrucción del cuerpo conformado.

Se ha descubierto ahora, sorprendentemente, que las dificultades arriba mencionadas se puede evitar mediante la selección de ésteres de celulosa de alta viscosidad, con alto índice OH, como aditivos reductores de la merma en combinación con resinas de poliéster determinadas. Objeto de la invención son masas de resina, endurecibles con poca merma, adecuadas para la fabricación de masas de moldeo fluidas, a partir de

- A) 10 - 50, preferentemente 25 - 45 partes en peso de poliéster  $\alpha, \beta$ -etilénicamente insaturado, no cristalino
- B) 20 - 90, preferentemente 35 - 60 partes en peso de compuestos de vinilo o de vinilideno copolimerizables y
- C) 10 - 50, preferentemente 20 - 40 partes en peso de éster de celulosa de ácidos monocarboxílicos orgánicos con 2 - 4 átomos de carbono, caracterizado porque



- 5 a) los poliésteres A tienen una compatibilidad con B de un 45 - 90 % en peso con una compatibilidad con B de 0,1 - 45 % en peso y un contenido de 0,20 - 0,70 moles de restos de ácido dicarboxílico  $\alpha, \beta$ -etilénicamente insaturado, radicalmente polimerizables, por 100 g de poliéster A y
- b) el éster de celulosa C tiene una viscosidad en solución correspondiente a un tiempo de salida de como mínimo 10, preferentemente 12 - 24 segundos, medido según ASTM D 871-56 fórmula B, y un índice hidroxilo entre 40 y 100.

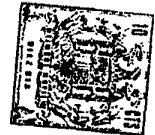
10 Además es objeto de la invención la obtención de estas masas de resina caracterizada porque los componentes A - C se mezclan íntimamente entre sí, en forma conocida, a temperaturas entre 60 y 80°C y mediante enfriamiento a temperatura ambiente se deja solidificar a una masa sólida, gelatinosa.

15 Otro objeto de la invención es el empleo de las masas de resina reivindicadas para la obtención de masas de moldeo, en caso dado reforzadas con fibras.

20 Mientras las masas de poliéster endurecibles con poca merma, hasta ahora conocidas, después del endurecimiento se presentan en una estructura difásica, es decir, con gotitas de termoplástico encerradas en la fase poliéster, las masas de la presente invención no muestran, después del endurecimiento, ninguna separación, tampoco al amplificar con un

25 microscopio electrónico.

30 Poliésteres  $\alpha, \beta$ -etilénicamente insaturados A, en el sentido de la invención, son los productos de policondensación usuales de como mínimo un ácido dicarboxílico  $\alpha, \beta$ -etilénicamente insaturados, por regla general con 4 ó 5 átomos de carbono, o sus derivados formadores de éster, en caso



5      dado en mezcla con hasta 90 moles-%, referido al componente ácido insaturado, de un ácido dicarboxílico alifáticamente saturado con 4 - 10 átomos de carbono, un ácido dicarboxílico cicloalifático ó aromático con 8-10 átomos de carbono, o sus derivados formadores de éster como mínimo con un compuesto polihidroxílico, especialmente compuesto dihidroxi, con 2 - 8 átomos de carbono, es decir los poliésteres tal y como se describen por J. Björkstén et al, "Polyesters and their Applications", Reinhold Publishing Corp., New York 1.956.

10                      Ejemplos de ácidos dicarboxílicos insaturados o de sus derivados, a emplear con preferencia, son el ácido maléico o el anhídrido del ácido maléico y ácido fumárico. Se pueden emplear, por ejemplo, sin embargo también ácido metacóico, ácido citracóico, ácido itacóico o ácido cloromaléico. Ejemplos de los ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados, cicloalifáticos y aromáticos a emplear, o sus derivados, son ácido ftálico, o anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido hexa- o tetrahidroftálico o bien sus anhídridos, ácido endometilentetrahidroftálico o su anhídrido, 15      ácido succínico, o bien anhídrido de ácido succínico, y los ésteres y cloruros de ácido succínico, ácido adípico, ácido sebáico. Para obtener resinas de difícil inflamabilidad se pueden emplear, por ejemplo, ácido hexacloroendimetilen-tetrahidroftálico (ácido het) ácido tetracloroftálico o ácido tetrabromoftálico. Los poliésteres a emplear con preferencia 20      contienen el ácido maléico que puede estar sustituido hasta en 25 moles-% por ácido ftálico o 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, 2,2-



-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano, bisfenol A bis-oxalquialdo, perhidrobisfenol y otros.

Con preferencia se emplea etilenglicol, propandiol-1,2, dietilenglicol y dipropilenglicol

5 Los índices de acidez de los poliésteres A deberán encontrarse entre 5 y 30, preferentemente entre 10 y 20, los índices OH entre 20 y 75, preferentemente entre 30 y 50, y los pesos moleculares Mn entre unos 500 y 5.000, preferentemente entre unos 1.000 y 2.500 (medido osmométricamente por  
10 presión de vapor en dioxano y acetona; con valores diferentes se considerará el más inferior como el más correcto).

Si bien el contenido de los restos de ácido dicarboxílicos  $\alpha, \beta$ -etilénicamente insaturados condensados en el poliéster A pueden oscilar entre amplios márgenes, ya que las  
15 piezas obtenidas de las masas de moldeo de la presente invención, después del prensado, se desmoldean en caliente y, por lo tanto, han de presentar una estabilidad térmica satisfactoria, se da preferencia a contenidos altos de restos de ácidos dicarboxílicos  $\alpha, \beta$ -etilénicamente insaturados de 0,70 -  
20 0,20 moles/100 g de poliéster insaturado.

Poliésteres A preferentes son aquellos que tienen una compatibilidad con B de 0,1 - 30 % en peso y un contenido de 0,20 - 0,70 moles de restos de ácido dicarboxílico  $\alpha, \beta$ -etilénicamente insaturado, radicalmente polimerizables, por  
25 100 g de poliéster A, o una compatibilidad con B de un 30-45 % en peso y un contenido de 0,53 - 0,70 moles de restos de ácido dicarboxílico  $\alpha, \beta$ -etilénicamente insaturado, radicalmente polimerizables, por 100 g de poliéster.

La compatibilidad con B, o también la solubilidad  
30 en B, de los poliésteres insaturados es una expresión de la



5 compatibilidad del estireno conocido en la química y tecnología de las resinas de poliéster insaturado: véase Johannes Scheiber, "Chemie und Technologie der künstlichen Harze", tomo I, "Die Polymerisatharze", Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft MBH, Stuttgart, 1.961, segunda edición, páginas 563 y siguientes, especialmente 566 y 751/572.

10 La compatibilidad con B de los poliésteres insaturados, indicado en por cientos en peso (poliéster insaturado), referido a la cantidad total de poliéster insaturado y componente B, se define y determina como sigue:

15 A unos 80 - 100°C se disuelve en el componente B justamente tanto poliéster insaturado 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 componente B hasta que se presente enturbiamiento de la solución. La concentración, referida a la cantidad total del componente B y poliéster insaturado, del poliéster insaturado, en % en peso en el punto de enturbiamiento, se define como compatibilidad con B.

20 Como explicación valga el siguiente ejemplo:

E (g) = peso en gramos de la solución de poliéster clara, disuelta en el componente B con P % de poliéster insaturado, por ejemplo, 20 g.

25 P (%) = por cientos en peso de poliéster insaturado, disuelto claramente en el componente B, por ejemplo, 60 %.

S (g) = componente B en gramos agregado hasta el punto de enturbiamiento, por ejemplo, 10 g.

30 
$$\text{Compatibilidad con B} = \frac{E (g) \cdot P (\%)}{E (g) + S (g)}$$
 por ejemplo,  $\frac{20 \text{ g} \cdot 60 \%}{20 \text{ g} + 10 \text{ g}}$   
= 40 %.



La compatibilidad con B de un poliéster insaturado se influencia según la experiencia por los componentes poliéster que participan en su constitución, es decir, por los componentes ácido o alcohol empleados para la sintetización del poliéster.

5

Componentes de esterificación que le hacen incompatible con B son, por ejemplo, ácido maléico, su anhídrido, ácido fumárico, etilenglicol, dietilenglicol, hexandiol-1,6.

10

Componentes de esterificación que le hacen compatible con B son, por ejemplo: ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tetracloroftálico, ácido hexacloroendometilentetrahidroftálico, ó sus anhídridos, propilenglicol-1,2, dipropilenglicol, butilenglicol-1,3, neopentilglicol, trimetilolpropanaliléter, perhidrobisfenol, bis-oxalquilbisfenol, etc.

15

Como compuestos de vinilo y vinilideno copolimerizables B, en el sentido de la invención, son adecuados los compuestos insaturados usuales en la tecnología de los poliésteres que contienen preferentemente grupos vinilo  $\alpha$ -sustituídos o grupos alilo  $\beta$ -sustituídos, preferentemente estireno; pero también los estirenos, por ejemplo, clorados y alquilados o bien alquenilados en el núcleo, pudiendo los grupos alquilo contener 1 - 4 átomos de carbono, tales como por ejemplo viniltolueno, divinilbenceno,  $\alpha$ -metilestireno, terc.-butilestireno, cloroestirenos, 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/o sus ésteres (preferentemente el éster de vinilo, alilo y metalilo) con 1 - 4 átomos de carbono en el componente alcohol, sus amidas y nitrilos, y anhídridos, semiésteres y diésteres de ácido

20

25

30



maléico con 1 -- 4 átomos de carbono en el componente alcohol, semi- y diamida de ácido maléico o imidas cíclicas tales como N-metilmaleinimida o N-ciclohexilmaleinimida; los compuestos alilo, tales como alilbenceno y aliléster, tales como acetato de alilo, ftalato de dialilo, isoftalato de dialilo, fumarato de dialilo, carbonatos de alilo o de dialilo, fosfato trialílico y cianurato trialílico.

Los ésteres de celulosa C empleados para la mezola de la presente invención se obtienen, según procedimientos usuales, por esterificación de celulosa con anhídridos de ácido monocarboxílico alifático, preferentemente anhídrido de ácido acético y ácido butílico o ácido acético y ácido propiónico. La hidrólisis a efectuar en la solución en bruto se regula mediante un reducido exceso de agua, de manera que se obtenga el contenido hidroxilo deseado (40 a 100). El blanqueo oxidativo del éster de celulosa aislado de la solución se ha de realizar de manera que en el producto final no se pueda apreciar ningún agente de oxidación más; en caso dado se ha de efectuar un tratamiento ulterior con agentes reductores.

Para determinar el índice OH se esterifican los grupos hidroxilo libres del éster de celulosa con anhídrido acético en piridina, el exceso de anhídrido se ha de reaccionar con agua y se titra [Instrucciones: C. J. Mahn, L.B. Genung und R.F. Williams, Analysis of Cellulose Derivatives, Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 14, número 12, 935-940 (1.942)].

Los ésteres de celulosa C a emplear con preferencia presentan en el caso de los acetobutiratos un contenido en ácido acético de un 17 a 23 % en peso y un contenido en ácido



butírico de un 45 a 50 % en peso, en el caso de los acétopropionatos un contenido en ácido propiónico de un 61 - 69 % en peso y un contenido en ácido acético de un 2 a 7 % en peso. Los índices OH se encuentran entre 40 y 100.

5                    Para la obtención de masas de moldeo fluidas se le agregan a las masas de resina de la presente invención, por regla general, materiales de carga inorgánicos, espesadores químicos, materiales reforzadores, catalizadores de endurecimiento, inhibidores de la polimerización y, en caso dado,  
10                    agentes tixotropizantes, pigmentos, colorantes, lubricantes y desmoldeadores, absorbentes de rayos ultravioleta, etc.

                    Como materiales de carga inorgánicos, que se emplea generalmente en cantidades de 50 - 350 % en peso, referido a la suma de los componentes A - C, entran en consideración,  
15                    por ejemplo, creta, talco, cuarzo y pizarra molturada, caolina, espato de cal, dolomita, mica, espato pesado, tierra de infusorios y arcillas.

                    Como espesadores químicos entran en consideración los óxidos e hidróxidos, conocidos, de los metales del segundo grupo principal del sistema periódico, preferentemente del magnesio y calcio, en cantidades de un 0,1 a 10, preferentemente 1,0 a 3,0 % en peso, referido a la suma de los componentes A - C, además, aditivos aceleradores o reguladores del espesamiento químicos, tales como un 0,1 a 0,5 % en peso de agua, referido a la suma de los componentes A - C, o aditivos según la publicación alemana DOS 1 544 891, por ejemplo, ácido carboxílico alifático o ácidos fosfóricos parciales, en cantidades eficaces.

                    Como materiales de refuerzo en forma de fibras se pueden emplear, en la forma usual, fibras inorgánicas, tales  
30



como fibras de metal, amianto, carbono, especialmente de vidrio y fibras orgánicas, por ejemplo, fibras de algodón, poliamida, poliéster, poliacrilonitrilo y policarbonato en cantidades de un 5 - 100 % en peso, referido a la suma de los componentes A - C.

Las masas de moldeo obtenidas en las masas de resina de la presente invención contienen cantidades usuales, preferentemente un 0,5 a 5 % en peso, referido a la suma de los componentes A - C, de iniciadores de la polimerización. Como tales son adecuados, por ejemplo, los peróxidos diacíclicos, tales como peróxido de discetilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de di-p-clorobenzoilo, peróxido de terc.-butilo; los peroxiésteres, tales como peroxiacetato de terc.-butilo, peroxibenzoato de terc.-butilo, peroxoato de terc.-butilo, peroxibicarbonato de dicitclohexilo ó 2,5-diperoctoato de 2,5-dimetilhexano; peróxidos de alquilo, tales como bis-(terc.-butilperoxibutano), peróxido de dicumilo, peróxido de terc.-butilcumilo; hidroperóxidos, tales como hidroperóxido de cumol, hidroperóxido de terc.-butilo, hidroperóxido de ciclohexanona, hidroperóxido de metiletiloetona; peroxetales; peróxidos de cetona tales como peróxido de acetilacetona o azoisobutirodinitrilo.

Para evitar que las masas de resinas de la presente invención sufran una polimerización prematura, indeseada, se recomienda agregar, ya durante su obtención, un 0,001-0,1 % en peso, referido a la suma de los componentes A - C, de inhibidores de la polimerización o antioxidantes. Agentes auxiliares adecuados de esta clase son, por ejemplo, los fenoles y derivados de fenol, preferentemente los fenoles estéricamente impedidos, que en ambas posiciones o con respecto al



grupo hidroxifenólico llevan sustituyentes alquílicos con 1 -  
5 átomos de carbono, aminas, preferentemente arilaminas secun-  
darias y sus derivados, quinonas, sales cúpricas de ácidos or-  
gánicos, compuestos de adición de haluros de cobre (I) con  
5 fosfitos, tales como, por ejemplo, 4,4'-bis-(2,6-di-terc.-bu-  
tilfenol), 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc.-butil-4-hi-  
droxi-bencil)-benceno, 4,4'-butiliden-bis-(6-terc.-butil-m-  
-cresol), 3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-bencil-fosfonato de  
dietilo, N,N'-bis-( $\beta$ -naftil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis-(1-  
10 metilheptil)-p-fenilendiamina, fenil- $\beta$ -naftilamina, 4,4'-bis-  
-( $\alpha$ , $\alpha$ -dimetil-bencil)-difenilamina, 1,3,5-tris-(3,5-di-terc-  
-butil-4-hidroxi-hidrocinaoíl)-hexahidro-s-triazina, hidro-  
quinona, p-benzoquinona, toluhidroquinona, p-terc.-butilpiro-  
catequina, cloranilo, naftoquinona, naftenato de cobre, octoa-  
15 to de cobre, Cu(I)Cl/trifenilfosfito, Cu(I)Cl/trimetilfosfi-  
to, Cu(I)Cl/triscloroetil-fosfito, Cu(I)Cl/tripropilfosfito,  
p-nitrosodimetilanilina. Otros estabilizadores adecuados se  
describen en "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl),  
4ª edición, tomo XIV/I página 433 - 452, Georg Thieme-Verlag,  
20 Stuttgart, 1.961. Muy adecuado es, por ejemplo, la p-benzo-  
quinona en una concentración de un 0,01 a 0,05 % en peso, re-  
ferido a la suma de los componentes A - C.

Además, si se desea, se pueden agregar los agentes  
de tixotropización usuales, por ejemplo, inorgánicos, tales  
25 como aerosil, u orgánicos, tales como poliisocianatos, poliés-  
teramidas, poliamidas, poliuretanos o ciclohexilamidas de áci-  
dos grasos superiores (publicación alemana DAS 1 182 816,  
1 217 611, patentes belgas 693 580 y 727 952), en cantidades  
eficaces.

30 La mezcla de los distintos componentes de las masas



5 de moldeo a obtener de las masas de resina de la presente invención se efectúa convenientemente en amasadores, co-amasadores, extrusionadoras o en trenes de cilindros amasadores. La obtención de un granulado fluido se puede efectuar también, por ejemplo, impregnando un extrusionador de fibras de vidrio con la masa de moldeo según la presente invención fundida y desmenuzándola, después de enfriar a temperatura ambiente, a un granulado.

10 Las masas de moldeo y prensado de la presente invención se pueden endurecer bajo una presión de unos 20 - 140 kp/cm<sup>2</sup> a unos 120 - 160°C, según el tamaño y molde en unos 0,5 - 5 minutos, obteniéndose piezas moldeadas con una merma mínima.

15 De la elaboración depende esencialmente el grado de la merma: véase Schulz-Walz y O. Walter, Kunststoff-Rundschau 1.972, cuaderno 11, página 592:

1. Los cuerpos prensados, en los cuales las fibras de vidrio se encuentran en dirección de prensado, tienen una merma considerablemente menor que aquellas en las cuales las fibras de vidrio se encuentran en sentido transversal a la dirección de prensado.
  2. La merma resulta mayor según aumenta la fuerza de presión.
  3. El brillo y lisura superficial aumentan según aumenta la temperatura del molde. Si sobrepasan sin embargo una temperatura determinada, se presentan manchas mates.
  4. Mediante prolongación del tiempo de prensado se puede aumentar considerablemente el brillo superficial.
  5. La tendencia a la formación de manchas se reduce más contra más lentamente reaccione el sistema catalizador, es decir, contra mayor sea la temperatura de iniciación del cata-
- 20
- 25
- 30



lizador.

5 Resumiendo, se puede decir que la merma de reacción de una resina de poliéster endurecible con poca merma depende de la presión. Esto no solo significa que la merma varía según la fuerza de presión sino que, dentro de la pieza prensada, según lugar, dirección, orientación de las fibras de vidrio o espesor de material, presenta una magnitud diferente.

10 Para el empleo industrial de las masas de resina de la presente invención se ofrecen numerosos campos de aplicación. Así se pueden obtener de ellas masas de prensado fluidas, granulables, que se pueden inyectar a piezas moldeadas en las máquinas de colada por inyección tradicionales, tal y como se emplean para la elaboración de termoplásticos, sin que a estas mezclas se haya de agregar más materiales  
15 de carga a lo usual en las esteñas de resina o las masas de prensado no fluidas. Por lo tanto, las piezas conformadas obtenidas de las mezclas de la presente invención se caracterizan por excelentes resistencias mecánica y, como el endurecimiento se puede realizar sin merma digna de mención, las  
20 piezas moldeadas obtenidas estarán también libres de los fenómenos secundarios negativos de la merma por reacción en otro caso usual. Muestran una superficie brillante muy lisa y son extraordinariamente exactos en su forma. Las piezas  
25 de prensado se desmoldean fácilmente y no presentan ningún recubrimiento. Tampoco las piezas gruesas muestran grietas internas. Por lo tanto se pueden emplear con ventaja donde se deseen piezas moldeadas con altas exactitud de medida y superficie libres de defectos, es decir, por ejemplo, en la  
30 industria del mueble o en el sector del automóvil.



Los ejemplos a continuación explican la invención. Los porcentajes indicados a continuación significan % en peso.

5 El poliéster A empleado en los ejemplos siguientes se obtiene de la manera siguiente:

1,05 moles de propilenglicol, 0,85 moles de anhídrido de ácido maléico y 0,5 moles de anhídrido de ácido ftálico se calientan bajo atmósfera de gas protector lentamente a 190°C y a esta temperatura se mantiene hasta alcanzar un índice de acidez de 15. El índice OH del poliéster A resultante asciende a 40; la viscosidad es de 1.500 cP (al 65 % en estireno).

Como éster de celulosa C se emplean dos acetobutiratos de celulosa con las siguientes características:

	C I (comparación)	C II
Contenido en ácido acético	22 %	22 %
Contenido en ácido butírico	45 %	45 %
Viscosidad de la solución [segundos] medido según ASTM D 871-56, fórmula B	0,1	16
Indice OH	45	56

Ejemplo 1 (comparación)

30 partes en peso de C I se mezclan con 35 partes en peso de estireno a 80°C. En la solución caliente se vierten 35 partes en peso de la fusión caliente del poliéster A insaturado. La mezcla se agita bien y se deja enfriar. Da a temperatura ambiente una solución clara que no solidifica.

Ejemplo 2

Según el ejemplo 1 se mezclan los siguientes componentes:



- 30 partes en peso de C II
- 35 partes en peso de estireno
- 35 partes en peso de poliéster A

5

Esta mezcla solidifica a enfriar a un gel con superficie seca libre de pegajosidad.

Ejemplo 3

10

Una mezcla de 100 partes en peso de una solución de poliéster según el ejemplo 2, 100 partes en peso de material de carga (carbonato de calcio, Durcal 5, producto comercial de la firma Omya), 4 partes en peso de estearato de zinc, 0,75 partes en peso de perbenzoato terc.-butílico, 50 partes en peso de fibras de vidrio (2,5 cm de longitud) se mezclan en un co-amasador o extrusionadora a una temperatura de 60°C. El extrusionado que sale de la amasadora se enfría y se granula. El granulado formado tiene una superficie seca y libre de pegajosidad y, tampoco después de almacenar durante meses, presenta tendencia a aglutinar o a volverse fluida. Se puede elaborar tanto en prensas con herramientas de acero como también en máquinas de colada por inyección, totalmente automáticas, sin presentar dificultades, a piezas conformadas.

15

20

25

Estas piezas conformadas tienen alta resistencia mecánica (corresponden a las masas de moldeo según DIN 16 911). Tienen además una superficie de alto brillo, absolutamente exacta en forma.

- N O T A -

30

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 alte-



ren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 26 de marzo de 1975, bajo el número P 25 13 252.9, acogiéndose 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 LA OBTENCION DE MASAS DE RESINA ENDURECIBLES, CON Poca MERMA; caracterizándose por lo siguiente:

1º.- Procedimiento para la obtención de masas de resina endurecibles, con poca merma, adecuadas para la obtención de masas de moldeo fluidas, de A) 10 - 50 partes en peso de poliéster no cristalino,  $\alpha, \beta$ -etilénicamente insaturado, B) 20 - 90 partes en peso de compuesto de vinilo o de vinilideno copolimerizable y C) 10 - 50 partes en peso de éster de celulosa de ácidos monocarboxílicos orgánicos con 2 - 4 átomos de carbono, caracterizado porque a) los poliésteres A tienen una compatibilidad con B de 45 - 90 % en peso, una compatibilidad con B de 0,1 - 45 % en peso y un contenido de 0,20 - 0,70 moles de restos de ácido dicarboxílicos  $\alpha, \beta$ -etilénicamente insaturados, radicalmente polimerizables, por 100 g de poliéster A y, b) el éster de celulosa C presenta una viscosidad en solución correspondiente a un tiempo de salidad de como mínimo 10 segundos y un índice hidroxilo entre 40 y 100, caracterizado porque los componentes A - B se combinan sinérgicamente entre sí en forma conocida a temperaturas entre 60 y 80°C y mediante enfriamiento a temperatura ambiente se deja solidificar a una masa sólida gelatinosa.

2º.- Procedimiento para la obtención de masas de



resina endurecibles, con poca merma, tal y como queda sustan-  
cialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 20 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid

17 OCT. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

L. GOMEZ ACEBO Y MODET  
p. p. Firmado: L. Gomez Fernandez