

438,940

PATENTE DE INVENCIÓN

Ref: Le A 15 784-Sp.

Int. Cl.: C08J, C08L

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento de obtención de dispersiones orgánicas polimerizables.

CONCEDIDA
21 ENE. 1977

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

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar dispersiones que son adecuadas para la obtención de masas de moldeo endurecibles a cuerpos conformados, con poca merma y libres de depósitos superficiales, a base de poliésteres insatu-

rados, compuestos copolimerizables y polímeros de etileno preparados en emulsiones acuosas.

Las resinas de poliéster endurecibles bajo calor convencionales presentan una considerable merma por polimerización lo que para la fabricación de cuerpos conformados con superficie impecable representa una desventaja muy considerable.

Por numerosas publicaciones (por ejemplo, publicaciones alemanas DOS 1.192.820, DAS 1.694.857, DOS 1.803.345, 1.953.062, 2.051.663, 2.061.585, patente francesa 1.148.285) es conocido que las masas de moldeo de poliésteres, a las cuales se le han mezclado antes del endurecimiento ciertos termoplásticos, se pueden endurecer sin que se presente merma. Como termoplásticos adecuados para esta finalidad se han propuesto, por ejemplo, homo- y copolímeros del estireno, poliacrilatos, polimetacrilatos, ésteres de celulosa y polietileno. Estos aditivos, si bien producen una disminución de la merma por polimerización son, con excepción del polietileno, solubles en los sistemas de poliéster/monómero o solo se pueden reunir con estos sistemas bajo formación de una emulsión. Tales masas de resina poseen por regla general una viscosidad indeseadamente alta lo que, como es sabido, dificulta considerablemente la elaborabilidad de las resinas, por ejemplo, la incorporación de materiales de carga y el transporte, y la homogenización de estas resinas hace preciso procesos lentos e industrialmente innecesariamente costosos.

Siempre que los sistemas resina de poliéster/termoplástico tiendan a desmezclarse, los componentes solo se pueden reunir poco antes de su elaboración a esteras, ya que en caso contrario se presenta una distribución desigual en las

5 esteras de resina. Por lo general exuda durante la curación de las esteras una parte de los termoplásticos, lo que produce superficies pegajosas en las esteras y con ello un mal desprendimiento de las láminas de separación generalmente empleadas. La consecuencia son malas superficies de las piezas prensadas con lugares mate y formación de depósitos sobre la herramienta.

10 La mayoría de las resinas de poliéster endurecibles con poca merma hasta ahora conocidas se tifican durante el endurecimiento intensamente blanco. Este fenómeno hace que, dependiendo del espesor de los cuerpos conformados, se presente un aclaramiento mas o menos fuerte en la tonalidad de color, lo que hace imposible un teñido igualado de las piezas conformadas de distinto espesor.

15 También al emplear polietileno, que es insoluble en los sistemas poliéster/monómero, como aditivo para reducir la merma, resulta la insuficiente compatibilidad con las fibras de vidrio de estas resinas y las malas superficies y el teñido desigual de las piezas conformadas, un inconveniente que impide el empleo con eficacia de tales masas de resina (vease también la patente alemana 1 241 983 columna 1, líneas 30-43).

20 Por la patente alemana 1 241 983 se conoce un procedimiento para la obtención de masas de moldeo endurecibles con poca merma y endurecibles a cuerpos conformados libres de tensiones, compatibles con fibras de vidrio, a base de poliésteres insaturados y monómeros copolimerizables que, como aditivo termoplástico, contienen un 10 - 90 % en peso de copolímeros de etileno-acetato de vinilo.

30 Como se indica en la descripción, se pueden emplear

5 copolímeros con un 10 a 98 % en peso de acetato de vinilo, si el proceso de mezcla se efectúa por fusión; Si los copolímeros de etileno-acetato de vinilo se han de utilizar para tales mezclas, se han de emplear asimismo productos con más de un 40 % en peso de acetato de vinilo; además, se recomiendan copolímeros con más de un 45 % en peso de acetato de vinilo para las soluciones estirénicas, a las cuales se les pueden agregar entonces poliésteres sólidos o soluciones de poliéster altamente concentradas.

10 Mientras, sin embargo, los copolímeros de etileno 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 viscosidad indeseadamente alta arriba mencionada, los copolímeros con un contenido en acetato de vinilo inferior a un 60 % en peso son solubles en los monómeros copolimerizables; al agregar el poliéster coagulan, sin embargo, los copolímeros, que se obtienen en forma de gel, y forman claramente visible una segunda fase sedimentante de manera que son inadecuados para la obtención de sistemas estables al almacenamiento.

20 Sorprendentemente se ha descubierto ahora que la adición de copolímeros de etileno finamente particulados, de determinada composición, que no son solubles ni en los compuestos copolimerizables ni en los poliésteres a temperatura ambiente (25°C), conducen a las dispersiones polimerizables estables al almacenamiento según la presente invención, que son adecuados para la obtención de masas de moldeo endurecibles a cuerpos conformados libres de depósitos superficiales y que, debido a su reducida viscosidad (por regla general inferior a 2500 cP, preferentemente inferior a 1000 cP, medido

según DIN 53 015 a 25⁰C), se pueden transportar sin dificultad alguna y que además, pueden recoger cantidades extraordinariamente altas de materiales de carga. Ofrecen, además, todas las ventajas de una resina de un solo componente. Las dispersiones de la presente invención; cumplen, en forma hasta ahora desconocida, todas las exigencias de la práctica; especialmente sorprenden las superficies verdaderamente impecables y el tejido igualado de los cuerpos conformados fabricados.

Objeto de la presente invención son las dispersiones orgánicas polimerizables que son adecuadas para la fabricación de masas de moldeo endurecibles a cuerpos conformados pobres en merma y libres de depósitos superficiales y que, en caso dado, además de las cantidades usuales de agentes de iniciación, inhibidores de la polimerización y agentes de dispersión, contienen

I 5 - 76 % en peso de poliéster α, β -etilénicamente insaturado

II 20 - 70 % en peso de compuestos copolimerizables y

III 4 - 25 % en peso de copolímeros de etileno obtenidos en emulsión acuosa que, a su vez, se componen de

a) 15 - 99 % en peso, preferentemente 45 - 95 % en peso de etileno

b) 1 - 20 % en peso, preferentemente 5 - 15 % en peso de ácidos sulfónicos insaturados, ácidos mono- o dicarboxílicos α, β -insaturados, con 2 a 8 átomos de carbono, sus ésteres, semiésteres, sus amidas o bien semiamidas en caso dado sustituidas, sales o derivados oxietilados de estos compuestos, preferentemente, sin embargo, semiésteres de ácido

maléico o sales del semiéster del ácido maléico, y
c) 0 - 65 % en peso, preferentemente 5 - 60 % en peso de ulte-
riores compuestos copolimerizables.

5 La obtención de la dispersión se efectúa conveniente-
mente por distribución mediante un grupo agitador sencillo. De-
bido a las reducidas fuerzas de cizallamiento a emplear se
evita un aumento de la temperatura en el sistema de la dis-
persión; las suspensiones obtenidas son suficientemente esta-
bles al almacenamiento, pero mediante el empleo de agentes de
10 dispersión se puede mejorar más aún.

La mezcla de los copolímeros de etileno se efectúa
convenientemente en forma pulverulenta finamente particulada,
pero, sin embargo, cualquier otra forma de adición es también
posible.

15 Los poliésteres I insaturados, empleados en la dis-
persión de la presente invención, se obtienen según procedi-
mientos conocidos por policondensación de como mínimo un áci-
do dicarboxílico α, β -etilénicamente insaturado, por regla
general con 4 ó 5 átomos de carbono, o sus derivados formado-
res de éster, en caso dado en mezcla con hasta 90 moles %, re-
20 ferido al componente ácido insaturado, de como mínimo un áci-
do dicarboxílico alifáticamente saturado, con 4 - 10 átomos
de carbono ó un ácido dicarboxílico cicloalifático o aromáti-
co con 8 - 10 átomos de carbono o sus derivados formadores
de éster como mínimo con un compuesto polihidroxilo, especial-
25 mente un compuesto dihidroxílico con 2 - 8 átomos de carbono,
esto es, los poliésteres tal y como se describen por J. Björns-
ten et al. "Polyesters and their Applications", Reinhold Pu-
blishing Corp., New York, 1966.

30 Ejemplos de ácidos dicarboxílicos insaturados o de

5 sus derivados, a emplear con preferencia, son el ácido maléico o el anhídrido del ácido maléico y el ácido fumárico. También se pueden emplear, por ejemplo, ácido mesacoico, ácido citraico, ácido itaico o ácido cloromaléico. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos aromáticos o alifáticos saturados, o de sus derivados, empleados son el ácido ftálico o el anhídrido del ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido hexa- o tetrahidroftálico o bien sus anhídridos, ácido endometilentetrahidroftálico y su anhídrido, 10 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 inflamación se pueden emplear, por ejemplo, ácido hexacloroendometilentetrahidroftálico (ácido het), ácido tetracloroftálico o ácido tetrabromoftálico. La ininflamabilidad se puede lograr también mediante la adición de compuestos halogenados, que no se condensan en el poliéster, tales como, por ejemplo, cloroparafina. 15 Los poliésteres a emplear con preferencia contienen restos de ácido maléico, que pueden estar sustituidos hasta en 25 moles-% por restos de ácido ftálico o de 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. 20

Otras modificaciones son posibles mediante la incorporación de hasta 10 moles-%, referido al componente alcohol o bien ácido, de alcoholes monovalentes y superiores a divalentes, tales como butanol, alcohol bencílico, ciclohexanol y 30

alcohol tetrahidrofurílico, trimetilopropano y pentaeritrita, así como mono-, di- y trialiléteres y benciléteres de alcoholes tri- y polivalentes según la publicación alemana DAS 1 024 654, así como mediante la incorporación de ácidos monobásicos, tales como ácido benzoico, ácido oleico, ácido graso de aceite de linaza y ácido graso de aceite de ricino.

Los poliésteres empleados preferentemente deberán mostrar una elevada proporción de enlaces dobles polimerizables, ya que las masas de moldeo de la presente invención se prensan y desmoldean a altas temperaturas (140-160°C) y, por lo tanto, han de mostrar una estabilidad térmica suficientemente alta.

Los índices de acidez de los poliésteres empleados deberán encontrarse entre 1 y 50, preferentemente entre 5 y 25, los índices OH entre 10 y 100, preferentemente entre 20 y 50, y los pesos moleculares M_n entre unos 500 y 10.000, preferentemente entre unos 700 y 3.000 (hasta 5000 medido osmométricamente por presión de vapor en dioxano y acetona; con valores diferentes se considera el más bajo como el correcto; por encima de 5000 osmométricamente por membrana en acetona).

Como compuestos copolimerizables II, en el sentido de la invención, son adecuados los compuestos insaturados usuales en la técnica de los poliésteres que llevan preferentemente grupos vinilo α -sustituídos o grupos alilo β -sustituídos, con preferencia estireno, pero también, por ejemplo, estirenos clorados y alquilados en el núcleo, pudiendo los grupos alquilo contener 1 - 4 átomos de carbono, tales como por ejemplo, viniltolueno, divinilbenceno, α -metilestireno, terc.butilestireno, cloroestirenos, ésteres de vini-

lo de ácidos carboxílicos con 2 - 6 átomos de carbono, preferentemente acetato de vinilo; vinilpiridina, vinilnaftalina, vinilciclohexano, ácido acrílico y ácido metacrílico en el componente alcohólico, sus amidas y nitrilos, anhídridos, semi- y diésteres del ácido maléico con 1 - 4 átomos de carbono en el componente alcohólico, semi- y diamidas o imidas cíclicas, tales como N-metilmaleinimida o N-ciclohexilmaleinimida, los compuestos de alilo, tales como alilbenceno y aliléster, tal como acetato de alilo, acrilato de alilo, metacrilato de alilo, ftalato de dialilo, isoftalato de dialilo, fumarato de dialilo, alilcarbonatos, dialilcarbonatos, trialilfosfato y trialilcianurato.

La preparación de los copolímeros de etileno III, preparados en emulsión acuosa, empleados para las dispersiones según la presente invención, en forma de polvo, se logra en forma conocida mediante coagulación y ulterior secado, preferentemente por secado por pulverización. En esta variante del procedimiento ha demostrado ser especialmente ventajoso, para lograr dispersiones de poliéster no formadores de depósitos superficiales prescindir del empleo de emulsionantes adicionales; mediante el aumento de la proporción III b), dentro del margen de los límites arriba indicados, se puede mantener suficientemente buena la estabilidad de la dispersión.

Si para una estabilización adicional en la polimerización del componente III se emplean emulsionantes, entonces se pueden emplear los alquilsulfonatos o sales de ácido graso usuales en el mercado, preferentemente aquellas con 10 a 20 átomos de carbono en el resto alquilo, así como, por ejemplo, emulsionantes no iónicos a base de óxido polietilénico. Han demostrado ser especialmente ventajosos los emul-

sionantes "solubles en aceite" es decir, los agentes auxiliares que a temperatura ambiente son totalmente solubles en el componente I, componente II o en una mezcla de ambos componentes, por ejemplo, poliésteres mixtos, los productos de eterización de alcoholes con 10 a 20 átomos de carbono y óxidos polietilénicos con 3 a 15 unidades de óxido etilénico por molécula, las alquilsulfonamidas oxietiladas con 6 a 20 átomos de carbono en el resto alquilo o ésteres de poliéster que se pueden obtener de ácidos grasos saturados o insaturados con 6 a 20 átomos de carbono, óxidos polietilénicos con 1 a 30 unidades de óxido etilénico.

Como componente IIIb son adecuados los ácidos sulfónicos insaturados y los ácidos mono- y dicarboxílicos α, β -insaturados con 2 a 8 átomos de carbono, sus ésteres o bien semiésteres con 1 a 30, preferentemente 6 a 18 átomos de carbono en el componente alcohólico, sus amidas, en caso dado sustituidas, o bien semiamidas, y las sales de estos derivados. Como ejemplos de ácidos carboxílicos α, β -insaturados sean mencionados el ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido crotonico, como ejemplos de ácidos dicarboxílicos α, β -insaturados, el ácido maléico, ácido fumárico y ácido itacónico, como ejemplos de ácidos sulfónicos insaturados el ácido vinilsulfónico y de ácido N-alquilsulfónico, las amidas de ácido acrílico sustituidas. Ejemplos preferentes son los semiéster de ácido maléico y las sales del semiéster de ácido maléico, especialmente el maleinato de monoctilo, de monodecilo y monociclohexilo. Como amidas se han de considerar a este respecto también las tauridas. Los derivados de ácido dicarboxílico difuncionales no son adecuados siempre que como mínimo un grupo funcional no lleve un final hidrófilo. Excep-

ciones son los derivados oxietilados, es decir, aquellos cuyo componente alcohol sea óxido polietilénico con 2 a 50, preferentemente 5 a 20 unidades de óxido etilénico y un resto hidroxilo, alcoxi o ariloxi en la posición final. Los ácidos monocarboxílicos oxietilados son igual de adecuados como las amidas de ácido mono- y dicarboxílico insaturadas N-oxietiladas.

El grupo carboxilo libre de los monoderivados de ácido dicarboxílico se neutraliza por bases inorgánicas u orgánicas; como ejemplo de sales inorgánicas sean mencionadas las sales sódicas, potásicas y amónicas, como sales orgánicas las de las aminas alifáticas y aromáticas, primarias, secundarias y terciarias (por ejemplo, de trietilamina, etanolamina, trietanolamina, piridina, quinolina). La neutralización de los grupos carboxilo libres se puede realizar antes, durante o después de la reacción de polimerización de los componentes I - III; se recomienda, sin embargo, efectuar la formación de sal en fase acuosa en cualquier momento antes de la coagulación del componente III o antes del secado por pulverización de este componente.

Los copolímeros III a emplear con preferencia se preparan de

- a) 80 - 99 % en peso de etileno, y
- b) 1 - 20 % en peso de semiéster de ácido maléico, o sales de los semiésteres de ácido maléico.

Para la ulterior bonificación de la superficie de los cuerpos conformados, obtenibles de las dispersiones de la presente invención, es frecuentemente ventajoso copolimerizar, con el etileno y los semiésteres de ácido maléico, ulteriores compuestos III c) copolimerizables. Como tales son adecuados

casi todos los compuestos mencionados más arriba bajo II.

Los terpolímeros III a emplear con preferencia se obtienen de

- a) 25 - 95 % en peso de etileno
- b) 3 - 20 % en peso de semiéster o sales del semiéster de ácido maléico, y
- c) 2 - 65 % en peso de acetato de vinilo.

Los valores de índice de fusión medidos según DIN 53 735 a 125^oC y 2,16 kp de carga de los aditivos reductores de la merma se encuentran en la zona desde no flúidos hasta 1000; con preferencia se emplean los tipos con los valores de índice de fusión entre 0,1 y 20.

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

Agentes de dispersión especialmente eficaces son los polímeros de alto peso molecular solubles en los compuestos copolimerizables o en los poliésteres insaturados o en las soluciones de los poliésteres en los compuestos copolimerizables.

Agentes de dispersión especialmente preferentes son los copolímeros de etileno-acetato de vinilo que preferentemente contienen 60 a 99 % en peso, en casos especiales 65 a 75 % en peso de acetato de vinilo y una viscosidad Mooney de como mínimo 15, preferentemente de 40 a 50 Mooney, medido según DIN 53 523 (L-4), o también los acetatos de polivinilo.

Además son adecuados, como agentes de dispersión, también los homo- y copolímeros de éster de ácido poli-(met)-acrílico que contienen 1 a 24 átomos de carbono en el componente alcohol, tales como, por ejemplo, poliacrilato de decilo, o los copolímeros del etileno con un contenido en etileno

de hasta un 50 % en peso con ésteres de ácido (met)acrílico que contienen 1 a 24 átomos de carbono en el componente alcohol, o con ésteres de vinilo de ácidos mono- o dicarboxílicos con 1 a 19 átomos de carbono o con sus productos de saponificación. Muy buenos agentes de dispersión son también los polímeros de injerto con polietileno o los polímeros mencionados como sustrato de injerto.

Además son adecuados, como agentes de dispersión, los poliésteres, tales como 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 que contienen 1 a 24 átomos de carbono en el componente alcohol, sus amidas y nitrilos, los alcoholes grasos con 1 a 30, preferentemente con 4 a 16 átomos de carbono, los poliésteres saturados de ácidos dicarboxílicos alifáticos o aromáticos y los alcoholes mono- o polivalentes con pesos moleculares que, preferentemente, se encuentran por debajo de 10.000, o también los polímeros de injerto con estos polímeros como sustrato de injerto, tal y como se describen, por ejemplo, en la publicación alemana DAS 1.137.554.

Como monómeros de injerto son adecuados los aromatos de vinilo, tales como viniltolueno, α -metilestireno, terc.butilestireno, cloroestirenos, preferentemente, sin embargo, el mismo estireno sin sustituir; acetato de vinilo, ácido (met)acrílico, sus nitrilos y ésteres, cuyo componente alcohol contiene 1 - 18 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, metacrilato de metilo o acrilato de etilo, (met)acrilonitrilo, anhídrido de ácido maléico, semi- y diésteres de

ácido maléico con 1 - 30, preferentemente 4 a 16 átomos de carbono en el componente alcohol. Naturalmente se pueden emplear tanto como sustratos de injerto como también como monómeros de injerto las mezclas de los compuestos mencionados.

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

10 Algunas veces no se puede evitar totalmente, en la preparación de la dispersión, un arrastre de agua, que por ejemplo, puede estar disuelta en el agente de dispersión. Frecuentemente esto, sin embargo, no es desventajoso, y por el contrario, frecuentemente se agregan reducidas cantidades de agua ya que mediante esta medida se puede mejorar la estabilidad de la dispersión. El sistema de resina terminado puede contener hasta un 5 % en peso de agua; por regla general se encuentra el contenido en agua, sin embargo, por debajo de un 1 % en peso.

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

20 Para evitar una polimerización prematura indeseada en la dispersión polimerizable se recomienda agregarle a la dispersión, ya durante su preparación, un 0,001 a 0,1 % en peso de inhibidores de la polimerización o antioxidantes.

25 Agentes auxiliares de esta clase son, por ejemplo, los fenoles y derivados del fenol, preferentemente los fenoles estericamente impedidos que, en ambas posiciones o con relación al grupo hidroxil fenólico, contienen sustituyentes

30

de alquilo con 1 - 6 átomos de carbono, aminas, preferentemen
te aminas secundarias y sus derivados, quinonas, sales cúpri-
cas de ácidos orgánicos, compuestos de adición de haluros de
cobre(I) a fosfitos, tales como 4,4'-bis-(2,6-di-terc.butilfe
5 nol), 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc.butil-4-hidroxi-
-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-(β -naftil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis-(1-metilheptil)-p
-fenilendiamina, fenil- β -naftilamina, 4,4'-bis-(α , α -dimetil
10 bencil)-difenilamina, 1,3,5-tris-(3,5-di-terc.butil-4-hidroxi
-hidrocinnamoil)-hexahidro-s-triazina, hidroquinona, p-benzo
quinona, toluhidroquinona, p-terc.butilpirocatequina, clora
nilo, naftoquinona, naftenato de cobre, octoato de cobre,
Cu(I)Cl/trifenilfosfito, Cu(I)Cl/trimetilfosfito, Cu(I)Cl/tris
15 cloroetilfosfito, Cu(I)Cl/tripropilfosfito, p-nitrosodimetil
anilina. Otros estabilizadores adecuados se describen en
"Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), 4ª edición,
tomo XIV/1, pág. 433-452, 756, Georg Thieme Verlag, Stuttgart,
1961. Muy adecuada es, por ejemplo, la p-benzoquinona en una
20 concentración de 0,01 a 0,05 % en peso, referido a la disper
sión terminada.

Las dispersiones de la presente invención se carac-
terizan en forma especialmente ventajosa debido a que a tempe
ratura ambiente son insolubles en los compuestos copolimeriza
bles, por ejemplo, estireno, y las dispersiones homogéneas,
25 de partícula fina de estos copolímeros tienen en las solucio
nes de poliéster en los compuestos copolimerizables una vis-
cosidad muy reducida. Además tienen los cuerpos conformados,
preparados de estas dispersiones, bajo empleo de los aditivos
30 usuales, un brillo excelente, unos valores de merma muy buenos

y una distribución del color excelentemente igualada.

Los polvos secos se pueden, como ya se ha indicado, repartir homogéneamente bajo agitación en una mezcla de poliésteres y compuestos copolimerizables. Una dispersión de sólidos de estas tiene extraordinarias ventajas de elaboración, ya que posee viscosidades inferiores a 2500 cP, en parte inferiores a 1000 cP, medido según DIN 53 015 a 25°C y permite que se puedan incorporar grandes cantidades de materiales de carga en la dispersión.

Condición previa es el empleo de polvos de termoplásticos finos con una granulometría muy pequeña. El tamaño de gránulos medio es en general suficiente para el margen de aplicación si se encuentra por debajo de 30 μ . Si no se alcanza la distribución de granulometría necesaria, la suspensión no tiene suficiente estabilidad al almacenamiento, ya que el polvo termoplástico se descrema.

La iniciación de la reacción de polimerización se puede efectuar con ayuda de formadores de radicales solubles en agua y/o estireno, también en presencia de agentes de reducción, o por rayos ultravioleta, α , β , γ ó X.

Como iniciadores de la polimerización se emplean formadores de radicales, preferentemente peróxidos orgánicos. Las dispersiones de la presente invención contienen cantidades usuales, preferentemente 0,1 a 0,5 % en peso de iniciadores de la polimerización, referido a la suma de los componentes I - III. Como tales son adecuados, por ejemplo, los peróxidos dialclicos, tales como peróxido dialclico, peróxido dibenzofílico, peróxido di-p-clorobenzofílico, los peroxiésteres, tales como peroxiacetato de terc.butilo, peroxibenzoato de terc.butilo, peroxidicarbonato de dicitclohexilo, los per-

5 óxidos de alquilo, tales como bis-(terc.butilperoxibutano),
peróxido de dicumilo, peróxido de terc.butilcumilo, los hidro-
peróxidos tales como hidropéroxido de cumol, hidropéroxido de
ciclohexanona, hidropéroxido de metiletiloetona, hidropéroxido
10 do de terc.butilo, los peróxidos estónicos tales como peróxido
de acetilacetónico o azoisobutirodinitrilo. Pero también se
pueden emplear formadores de radicales inorgánicos, tales como
por ejemplo peróxido de hidrógeno y peróxidisulfato potásico
o amónico. En la aplicación del procedimiento de prensado
15 en caliente, por ejemplo, se introducen una o varias esteras
de fibras de vidrio, o tejidos de fibras de vidrio, o un pre-
moldeado de fibras de vidrio, en una herramienta de acero ca-
lentada, se vierte encima la dispersión líquida mezclada con
el peróxido y, a continuación, se cierra la herramienta con
ayuda de una prensa, efectuándose la conformación y la poli-
20 merización. Asimismo se puede seguir elaborando la dispersión
con ayuda de procedimiento de estirado de perfiles impregnán-
dose los extrusionadores de fibras de vidrio con la dispersión
líquida provista del peróxido y pasándose a continuación a
través de una tobera donde se realizan la conformación y el
endurecimiento.

25 Naturalmente se pueden agregar aditivos, tales como,
por ejemplo, materiales de carga y/o pigmentos, en canti-
dades de hasta un 300 % en peso, referido a la suma de los
componentes I - III.

30 Las esteras de resina o masas de prensado obtenidas
con ayuda de la dispersión de la presente invención se pren-
san por regla general a temperaturas entre 120°C y 180°C y
presiones entre 30 y 150 kp/cm². Sin embargo también se pue-
den endurecer en frío en presencia de aceleradores y agentes

de reducción y también por el procedimiento de colada por inyección en las máquinas de colar por inyección tradicionales.

Las piezas conformadas obtenidas de la dispersión según la presente invención presentan una superficie lisa, libre de defectos, con un brillo superficial extraordinariamente alto. De especial ventaja es el hecho de las piezas, contrario a las masas endurecibles con poca merma usuales, se pueden teñir homogéneamente. Como no se presenta el efecto de blanqueo, que se origina en el endurecimiento de las resinas endurecibles con poca merma usuales (vease la publicación alemana DAS 1 694 857), resulta también posible la fabricación de piezas teñidas de oscuro sin que se presente un aclaramiento de la tonalidad de color o la marmorización en estos casos usual. Tampoco se deforman las piezas prensadas grandes superficiales. Debido a la alta estabilidad térmica de las resinas de polímero se pueden lacar las piezas prensadas, fabricadas con la dispersión según la presente invención, con los procedimientos usuales en la industria del automóvil.

Debido a las excelentes propiedades de las dispersiones según la presente invención, las piezas conformadas obtenidas de ellas tienen múltiples aplicaciones. Como ejemplo sea mencionada su aplicación en la industria del automóvil donde, debido a su reducida merma y excelente calidad superficial, ahora resulta posible fabricar piezas de carrocería sin que se aprecien en el lado exterior lugares de hundimiento con relación a los tetones de sujeción dispuestos en el lado interior. Además es de especial ventaja, para esta finalidad de aplicación, que las piezas mantengan su medida y se puedan lacar por el procedimiento de eehuración. Además, ahora es posible, por ejemplo, al emplear la dispersión de la presente

invención, fabricar carcasas de grandes luces sin deformaciones y a escala. De especial interés es el empleo de las dispersiones de la presente invención en la fabricación de muebles. Aquí entra ventajosamente en consideración la excelente calidad de la superficie y el teñido homogéneo, también en las tonalidades de color oscuras.

Ejemplos

Los porcentajes indicados a continuación son % en peso.

El poliéster A empleado en los ejemplos a continuación 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 % en peso de anhídrido de ácido maléico

12 % de anhídrido de ácido ftálico

con un índice de acidez de 30, que se ha preparado calentando 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 1500 cP, medido según DIN 53 015 a 20°C (= solución de resina de poliéster A).

Como polímero de etileno B se empleó un producto obtenido de la manera siguiente:

En un autoclave de 5 litros de capacidad se introdujeron 2000 cc de agua, 3,5 g de carbonato sódico, 111 g de monododeciléster de ácido maléico, 24 g de etanol amina y 7 g de peroxidisulfato amónico. Se calentó a 75°C, se impulsó etileno hasta una presión de 180 atmósferas, se agitó durante una hora y después se agregaron en el transcurso de 4 horas,

una solución de 14 g de carbonato sódico y 28 g de peroxidisulfato amónico en 900 cc de agua. A continuación se aumentó la presión de etileno a 200 atmósferas y se siguió agitando durante 7 horas a 75°C. Se obtuvo un latex con un contenido en sólidos de un 35 % y un pH de 8 que por secado por pulverización se transformó en un polvo. Se obtuvieron 1380 g de producto de reacción con un contenido en sal de maleinato de monododecilo de un 9,2 %. El índice de fusión, medido según DIN 53 753 a 125°C y una carga de 2,16 kP ascendió a 16,6 [g/10 min.].

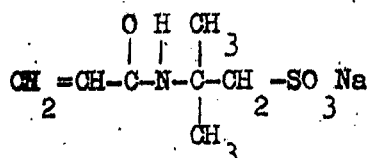
Como polímero de etileno C se empleó un producto obtenido de la manera siguiente:

En un autoclave de 5 litros de capacidad se introdujeron 2000 cc de agua, 5,1 g de hidrogenocarbonato sódico, 111 g de monodeciléster de ácido maléico, 17,4 g de hidróxido sódico, 7 g de peroxidisulfato amónico y 36 cc de acetato de vinilo. Se calentó a 75°C y se impulsaron 180 atmósferas de etileno. Después de 1 hora se agregaron, en el transcurso de 4 horas, una solución de 20 g de hidrogenocarbonato sódico y 28 g de peroxidisulfato amónico en 900 cc de agua y al mismo tiempo 144 cc de acetato de vinilo. La presión de etileno se aumentó a continuación a 200 atmósferas y se agitó durante otras 7 horas a 75°C. Se obtuvo un latex con un contenido en sólidos de un 23 % y un pH de 6. Después de secar por pulverización se obtuvieron 750 g de un copolímero con un contenido en acetato de vinilo de un 19,8 %, un contenido en sal de maleinato de monodecilo de un 14,6 % y un contenido en etileno de un 65,6 %. El índice de fusión, medido según DIN 53 753 a 125°C y una carga de 2,16 kP era de 6,3 [g/10 min.].

Como polímero de etileno D se empleó un producto obtenido de la manera siguiente:

En un autoclave de 3 litros de capacidad se introdujeron 1800 cc de agua, 15 g de trióxido de boro, 15 g de dihidrogenofosfato sódico, 4 g de peróxido disulfato amónico, 42 g de acetato de vinilo y 18 g de ADS-Na.

Fórmula de ADS-Na:



Se calentó a 80°C y se introdujo etileno hasta 300 atmósferas. Después de 4 horas se destensó el autoclave y el latex, con un contenido en sólidos de un 35 % en peso y un pH de 5,5, se secó por pulverización. Se obtuvieron 480 g de producto de reacción. El terpolímero de etileno-acetato de vinilo-ADS-Na contenía un 7,8 % en peso de acetato de vinilo, 3,7 % en peso de ADS-Na y 88,5 % en peso de etileno. El índice de fusión, medido según DIN 53 753 a 125° y 2,16 kp de carga era de 0,8 (g/10 min.). El tamaño de partícula medio del polvo termoplástico era de 15 μ.

En el "Paraplex P 340" se trata de una resina de poliéster insaturada de la firma Rohm y Haas, Philadelphia, que contiene restos de ácido maléico y de 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 medido según DIN 53 015 a 25°C.

En el "Paraplex 681" se trata de un polimetilmetacrilato (solución al 30 % en estireno de la firma Rhom y Haas,

Philadelphia, Índice de acidez: 7.

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

5 En el "Paraplex P 713" se trata de un poliestireno ligeramente modificado (solución al 30 % en estireno (de la firma Rohm y Haas, Philadelphia.

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

10 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.

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

Ejemplo 1 (Ensayo comparativo)

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

Solución de resina de poliéster A	100 partes en peso
Material de carga (carbonato cálcico, Durcal 5, Producto comercial de la firma Omya)	100 partes en peso
Estearato de zinc	4 partes en peso
Terc.butilperbenzoato, 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
Óxido de magnesio (Marmag, Producto comercial de la firma Merck)	1,5 partes en peso

30

Con el preparado se impregnó una estera de seda de vidrio (Verrotex M 612). La estera de resina resultante tenía un contenido en vidrio de un 26 - 28 %. La estera de resina se sometió a curación durante 7 días a 25°C. Tenía entonces una superficie seca, la lámina de polietileno se podía separar fácilmente.

Ejemplo 2 (Ensayo comparativo)

De una resina de poliéster endurecible con poca merma, usual en el mercado, se preparó 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 un 60 % de Paraplex P 340 y 40 % de Paraplex P 681. Los dos componentes se mezclaron previamente con un agitador rápido y se hubieron de seguir elaborando muy rápidamente, ya que la emulsión formada comenzaba a desmezclarse ya después de unos 10 minutos. Después de un tiempo de curación de 8 días tenía la estera una superficie seca; la lámina de polietileno se podía retirar con facilidad.

Ejemplo 3 (Ensayo comparativo)

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. La mezcla preparada de ambos componentes, con ayuda de un agitador rápido, se había de elaborar muy rápidamente ya que después de unos 15 minutos comenzaba a desmezclarse. Después de un periodo de curación de 7 días tenía la estera de resina una su

perficie pegajosa. La lámina de polietileno solo se podía separar muy difícilmente. se rompía con facilidad y estiraba hilos.

Ejemplo 4 (Ensayo comparativo)

5 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 marrón oscura.

10 En lugar de la solución de resina de poliéster A se empleó una mezcla de 50 partes de 7105 y 50 partes en peso de 4270 (Productos comerciales de la firma Glidden). La emulsión preparada de los dos componentes con ayuda de un agitador rápido era inestable y comenzaba a desmezclarse después de unos 30 minutos. La estera de resina así obtenida tenía, después de 7 días de curación, una superficie pegajosa, estiradora de hilos. La lámina de polietileno resultaba muy difícil de separar y se rompía fácilmente.

Ejemplo 5

Se prepara una resina de poliéster endurecible pobre en merma según la receta siguiente:

20 Solución de resina de poliéster A	60 partes en peso
Estireno	28 partes en peso
Polímero de etileno B	12 partes en peso
Hidroquinona	0,03 partes en peso

25 El polvo de polímero de etileno B tenía una granulometría de 5 - 40 micrómetros. Se mezcló con ayuda de un simple agitador de aletas en el plazo de 15 minutos con la solución de resina de poliéster A y con el estireno. La correspondiente dispersión se mantuvo estable como mínimo durante 10 días. Según el ejemplo 1 se preparó de ésta una masa de resina teñida marrón oscuro, empleándose en lugar de 100 par-

tes en peso de solución de resina de poliéster A 100 partes en peso de la mezcla arriba mencionada. Después de curar durante 10 días presentaba la estera de resina una superficie absolutamente seca libre de pegajosidad. La lámina de polietileno se podía separar con extraordinaria facilidad.

Ejemplo 6

Según el ejemplo 5 se preparó una resina endurecible, pobre en merma, que como aditivo reductor de la merma, en lugar de B, contenía el polvo de polímero de etileno C. El polvo tenía una granulometría entre 2 y 20 micrómetros. La dispersión formada se mantuvo como mínimo durante 10 días estable al almacenamiento. Según el ejemplo 1 se preparó de ella una masa de resina teñida de marrón oscuro que, en lugar de la solución de resina de poliéster A, contenía 100 partes en peso de la mezcla arriba descrita. Después de curar durante 7 días presentaba la estera de resina una superficie totalmente seca, libre de pegajosidad. La lámina de polietileno se podía retirar con extraordinaria facilidad.

Ejemplo 7

Según el ejemplo 5 se preparó una resina endurecible, pobre en merma, que como aditivo reductor de la merma contenía, en lugar de B, el polvo de polímero de etileno D. La dispersión formada se mantenía estable al almacenamiento como mínimo durante 10 días. Según el ejemplo 1 se preparó de ésta una masa de resina teñida de marrón oscuro. Después de curar durante 7 días presentaba la estera de resina una superficie totalmente seca libre de pegajosidad. La lámina de polietileno se podía retirar muy fácilmente.

Ejemplo 8

De las esteras de resina preparadas según los ejem

plos 1 - 7 se prepararon, en herramientas de metal, a una temperatura de prensado de 140°C , tableros y placas de "nervaduras y levas". La fuerza de presión ascendió en los tableros a 30 kp/cm^2 , en las placas de nervaduras y levas a 150 kp/cm^2 .

5

Enjuiciamiento

10

Las piezas prensadas de la estera de resina según el ejemplo 1 mostraban una superficie mate, áspera, que señalaba una fuerte estructura de las fibras de vidrio, ondas de empuje y líneas de flujo. En el lado liso de la placa de nervaduras y levas se apreciaban profundos lugares de hundimiento. Los tableros estaban muy deformados. El teñido era marrón oscuro homogéneo. La merma lineal era de un 0,28 %.

15

20

Las piezas prensadas de la estera de resina según el ejemplo 2 mostraban una superficie relativamente lisa, de brillo mate, que sin embargo quedaba perturbada por la fuerte estructura de las fibras de vidrio. Sobre el lado liso de la placa de nervaduras y levas se apreciaban ligeros lugares de hundimiento. El teñido era totalmente inhomogéneo, en forma de marmol, atravesado de lugares claros y oscuros. Hasta en los lugares más oscuros el color era mucho más claro que en las piezas prensadas de la estera de resina según el ejemplo 1. La merma lineal ascendió a 0,15 %.

25

30

Las piezas prensadas de la estera de resina según el ejemplo 3 mostraban una superficie casi impecable, brillante y lisa, con solo ligera estructura de las fibras de vidrio que solo quedaban perturbada por algunas ligeras manchas de encogimiento. En la placa de nervaduras y levas se apreciaron solo ligeros lugares de hundimiento. El teñido era casi homogéneo, ligeramente nebuloso, sin embargo, en comparación con las piezas prensadas según el ejemplo 1, claramente blan-

queadas. La merma lineal era de 0,09 %.

Las piezas prensadas de la estera de resina según el ejemplo 4 tenían una superficie lisa, brillante, con estructura de las fibras de vidrio que, sin embargo, estaba perturbada por grandes manchas mates, emborronadas. Donde sobre las piezas prensadas se apreciaban manchas se queda en el molde un depósito superficial que, al repetir los prensados, aumentaba cada vez más. Las placas de nervaduras y levas tenían en el lado liso claros lugares de hundimiento. La merma lineal era de 0,19 %.

Las piezas prensadas de la estera de resina según el ejemplo 5 tenían una superficie impecable que tampoco en los lugares de regruesamiento del material en la placa de nervaduras y levas tenía lugares de hundimiento. Esa sorprendente el brillo extraordinariamente alto. El coloreamiento era homogéneo y correspondía en intensidad de color a las piezas prensadas de la estera de resina según el ejemplo 1. Ni sobre las piezas prensadas ni en el molde se aprecia depósito alguno. La merma lineal era de 0,025 %.

Las piezas prensadas de la estera de resina según el ejemplo 6 tenían la misma superficie de alto brillo como las piezas prensadas de la estera de resina de según el ejemplo 5. También éstas tenían un alto brillo superficial extraordinario y no presentaban ningún lugar de hundimiento en los regruesamientos del material. Eran asimismo homogéneas, teñidas de marrón oscuro. La merma lineal fué de un 0 %.

Las piezas prensadas de la estera de resina según el ejemplo 7 tenían una superficie impecable, altamente brillante y totalmente libre de depósitos.

En los regruesamientos de material no se apreciaron

lugares de hundimiento.

Las piezas prensadas estaban teñidas en forma homogénea de marrón oscuro intenso. La merma lineal ascendió a 0,013 %.

- N O T A -

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos Solicitudes de Patente, presentadas en Alemania, con fecha y números siguientes: 29 de junio de 1974, nº P 24 31 410.1, y 18 de octubre de 1974, nº P 24 49 581.6, 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 DE OBTENCION DE DISPERSIONES ORGANICAS POLIMERIZABLES; caracterizándose por lo siguiente:

10 20 1º.- Procedimiento de obtención de dispersiones orgánicas polimerizables, adecuadas para la obtención de masas de moldeo endurecibles a cuerpos conformados, con poca merma y libres de depósitos superficiales, conteniendo las cantidades usuales de agentes de iniciación, inhibidores de la polimerización y agentes de dispersión; caracterizado por que un 4 - 25 % en peso de copolímeros de etileno, obtenidos en emulsión acuosa, y que se componen de a) 15 - 99 % en peso de etileno; b) 1 - 20 % en peso de ácidos sulfónicos insaturados, ácidos mono- o dicarboxílicos α, β -insaturados, con 2 a 8 átomos de carbono, sus ésteres, semiésteres, sus

5 amidas o bien semiamidas, en caso dado sustituidas, sales o derivados oxetilados de estos compuestos, y c) 0 - 65 % en peso de ulteriores compuestos copolimerizables, se reparte homogeneamente en forma pulverulenta en una solución de 5 - 76 % en peso de un poliéster α, β -etilenicamente insaturado y 20 - 70 % de compuestos copolimerizables.

10 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como copolímero de etileno se emplea un copolímero de etileno-acetato de vinilo obtenido a partir de a) 25 a 95 % en peso de etileno; b) 3 a 20 % en peso de semiéster del ácido maléico o sales del semiéster de ácido maléico y c) 2 a 65 % en peso de acetato de vinilo.

15 3ª.- Procedimiento de obtención de dispersiones orgánicas polimerizables, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 29 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 20 OCT. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

L. GONZALEZ ACEBO Y MUÑOZ
p. p. Firmados L. GONZALEZ ACEBO Y MUÑOZ

