

ES " 446349 (1) A1  
FECHA DE PRESENTACION



PATENTE DE INVENCION

(51) PROPIEDAD INDUSTRIAL		(52) ESTILO	(53) PAIS
P 25 13 255.2		26.3.75.	Alemania
(67) FECHA DE PUBLICIDAD	(61) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(65) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA	
	C08L		
(64) TITULO DE LA INVENCION			
PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DISPERSIONES ORGANICAS ESTABLES ENDURECIBLES SIN MERMA.			
(7) SOLICITANTE (S)			
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.			
DOMICILIO DEL SOLICITANTE			
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.			
(8) INVENTOR (ES)			
(9) REPRESENTANTE			
GOMEZ-ACEBO.			

UNE A. MOD. 100

UTILIZARSE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

**POOR  
QUALITY**

5 La presente invención se refiere a dispersiones orgánicas estables, endurecibles sin merma, a base de resinas de poliéster  $\alpha, \beta$ -etilénicamente insaturados, a determinados polímeros termoplásticos y a copolímeros de etileno-acetato de vinilo como agentes de dispersión.

10 Las resinas de poliéster insaturadas convencionales presentan una considerable merma por polimerización, lo que en la fabricación de cuerpos conformados, que han de presentar superficies impecables, representa una desventaja muy importante. Por numerosas publicaciones (publicaciones alemanas DOS 1,192,820, DAS 1,694,857, DOS 1,803,345, 1,953,062, 2,051,663, 2,061,585; y patente francesa 1,148,285) se conoce que masas conformables de poliéster, a las cuales se les han agregado antes del endurecimiento determinados termoplastos, por ejemplo, poliacrilatos, polimetacrilatos o ésteres de celulosa, se pueden endurecer sin merma.

20 Como termoplastos adecuados para disminuir la merma por polimerización se han propuesto hasta ahora tanto aquellos que son solubles a temperatura ambiente en compuestos de vinilo o de vinilideno copolimerizables y/o en la resina de poliéster, es decir, en la solución del poliéster en compuestos copolimerizables, así como también aquellos que, si bien, son solubles a temperatura ambiente en los compuestos copolimerizables resultan incompatibles con el poliéster.

25 A este primer grupo pertenecen, por ejemplo, el acetato de polivinilo y el éster de celulosa, a los del segundo grupo, por ejemplo, poliestireno, poliacrilato y polimetacrilato. El empleo de termoplastos que no sean solubles ni en la resina de poliéster ni en los compuestos copolimerizables, sino que solamente se esponjen, tales como, por ejemplo, polie-

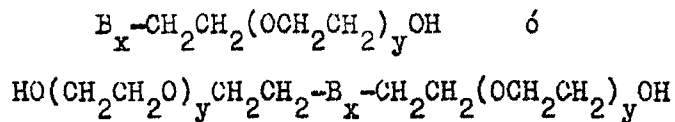
30

fileno, no han encontrado aceptación práctica debido a las dificultades técnicas.

5 La forma más cómoda es mezclar el poliéster, el compuesto de vinilo o bien de vinilideno y los termoplastos reductores de la merma mediante reunión de las soluciones del poliéster en el compuesto de vinilo o bien de vinilideno y del termoplasto en el compuesto de vinilo o bien de vinilideno a temperatura ambiente o ligeramente más elevada. En el primer grupo de termoplastos este procedimiento conduce  
10 sin problemas a soluciones coloides claras, mientras la adición de soluciones de termoplasto del segundo grupo, debido a su incompatibilidad con la resina de poliéster, conduce a dispersiones que se desmezclan con más o menos rapidez.

15 Como, sin embargo, en las dispersiones de resina de poliéster-termoplasto la merma por polimerización depende en gran escala de la distribución de los termoplastos en la resina de poliéster se precisa para una calidad igualada de los cuerpos conformados endurecidos un tamaño de partícula reducido y una distribución de la granulometría reproducible  
20 de las gotitas de los termoplastos en la dispersión. Existía, por lo tanto, la necesidad hacia una estabilización de tales dispersiones para poderse evitar con ello la variación de los tamaños de partícula de los termoplastos que se presentan al desmezclarse.

25 Por la publicación alemana DOS 2,402,739 se conoce una composición de resina de poliéster/termoplasto estabilizada, endurecible sin merma, conteniendo un agente estabilizador que es "un copolímero de bloque de fórmula



5 donde B significa un monómero aromático monoalquénico, un monómero de dieno conjugado o una mezcla de los mismos polimerizados en un segmento de bloque y x e y tienen, en cada caso, un valor de como mínimo 25".

10 La obtención de estos estabilizadores (véase patente US 3,050,511) según la publicación alemana DOS 2,402,739 es complicada e induce a la búsqueda de agentes estabilizadores que se obtengan con menos coste.

15 Se ha descubierto ahora, sorprendentemente, que se pueden obtener dispersiones estables mediante mezcla de las dos soluciones incompatibles en presencia de copolímeros de etileno-acetato de vinilo seleccionados. Objeto de la invención son, por lo tanto, las dispersiones orgánicas, endurecibles sin merma a base de

- A) 20 - 70, preferentemente 30 - 50 % en peso, referido a la suma de los componentes A-C de poliéster  $\alpha, \beta$ -etilénicamente insaturado,
- 20 B) 70 - 20, preferentemente 60 - 40 % en peso, referido a la suma de los componentes A-C, de compuestos de vinilo o de vinilideno copolimerizables,
- C) 3 - 30, preferentemente 5 - 20 % en peso, referido a la suma de los componentes A-C, de polímero termoplástico
- 25 obloidalmente soluble a temperatura ambiente en el componente B, e incompatible con la resina de poliéster A + B y
- D) 0,001 - 20, preferentemente 0,5 - 10 % en peso, referido a la suma de los componentes A-C, de copolímeros de etileno-acetato de vinilo con proporciones en acetato de vinilo de

un 50 - 80, preferentemente un 60 - 75 % en peso y viscosidades Mooney de 8 - 60, preferentemente de 45 - 65, medido según DIN 53 523 (I-4).

5 Otro objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de las dispersiones según la presente invención, según el cual los componentes A hasta D se reúnen en secuencia arbitraria a temperatura ambiente o temperatura ligeramente elevada (por ejemplo, 20-60°C) bajo agitación. Con preferencia se reúnen entre sí las soluciones incompatibles de A + D en B y C en B, de A en B y C + D en B o de A 10 en B, C en B y D en B, en forma en sí conocida.

Un ulterior objeto de la invención es el empleo de las dispersiones obtenidas según la presente invención para la obtención de masas de moldeo y prensado.

15 Poliésteres A  $\alpha, \beta$ -etilénicamente insaturados en el sentido de la invención son los productos de policondensación usuales de como mínimo un ácido dicarboxílico  $\alpha, \beta$ -etilénicamente insaturado, por regla general con 4 ó 5 átomos de carbono, o sus derivados formadores de éster, en caso 20 dado en mezcla con hasta 90 moles-%, referido a los componentes ácidos insaturados de como mínimo un ácido dicarboxílico alifáticamente saturado con 4 - 10 átomos de carbono, un ácido dicarboxílico cicloalifático o aromático con 8-10 átomos de carbono o sus derivados formadores de éster como 25 mínimo con un compuesto polihidroxi, especialmente un compuesto dihidroxi con 2 - 8 átomos de carbono, esto es, poliésteres, tal y como se describen por J. Björkstén et al, "Polyesters and their Applications", Reinhold Publishing Corp., New York 1956.

30 Ejemplos de ácidos dicarboxílicos insaturados a

emplear con preferencia, o de sus derivados, son el ácido maléico o el anhídrido del ácido maléico y el ácido fumárico. Sin embargo, también se pueden emplear, por ejemplo, ácido mesacóico, ácido citracóico, ácido itacóico o ácido cloromaléico. Ejemplos de los ácidos dicarboxílicos alifáticos, saturados, cicloalifáticos y aromáticos a emplear, o sus derivados, son el ácido ftálico o el anhídrido del ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido hexa- o tetrahidroftálico o bien sus anhídridos, ácido endometilentetrahidroftálico o su anhídrido, ácido succínico o bien anhídrido de ácido succínico y ésteres y cloruros del ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico. Para obtener resinas de difícil inflamabilidad se pueden emplear, por ejemplo, ácido hexacloroendometilentetrahidroftálico (ácido het), ácido tetracloroftálico o ácido tetrabromoftálico. Los poliésteres a emplear con preferencia contienen ácido maléico, que puede estar sustituido hasta 25 moles-% por ácido ftálico o ácido isoftálico. Como alcoholes divalentes se pueden emplear el etilenglicol, propandiol-1,2, propandiol-1,3, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, butandiol-1,3, butandiol-1,4, neopentilglicol, hexandiol-1,6, 2,2-bis-(4-hidrox ciclohexil)-propano, bisfenol A bis-oxalquilado, perhidrobisfenol y otros. Con preferencia se emplean el etilenglicol, propandiol-1,2, dietilenglicol, dipropilenglicol y neopentilglicol.

Ulteriores modificaciones resultan posibles mediante la incorporación de hasta 10 moles-%, referido al componente alcohol o bien ácido, de alcoholes mono y polivalentes con 1 - 6 átomos de carbono, tales como metanol, etanol, butanol, alcohol alílico, alcohol bencílico, ciclohexanol y

alcohol tetrahidrofurfurílico, trimetilolpropano, glicerina y pentaeritrita así como mono-, di- y triáliléteres y benciléteres de alcoholes y tri y polivalentes con 3 - 6 átomos de carbono según la publicación alemana DAS 1,024,654, así como por la incorporación de ácidos monobásicos, tales como ácido benzóico, o ácidos grasos insaturados de cadena larga, tales como ácido oléico, ácido graso de aceite de linaza y ácido graso de ricino.

Los índices de acidez de los poliésteres A deberán encontrarse entre 10 y 100, preferentemente entre 20 y 70, los índices OH entre 10 y 150, preferentemente entre 20 y 100, y los pesos moleculares  $\bar{M}_n$  entre unos 500 y 5000, preferentemente entre 1000 y 3000 (medido osmométricamente por presión de vapor en dioxano y acetona; con valores diferentes se considera el más bajo como el más correcto).

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

Como compuestos de vinilo y de vinilideno B copolimerizables en el sentido de la invención son adecuados los monómeros insaturados usuales en la tecnología de los poliésteres, que preferentemente llevan grupos vinilo  $\alpha$ -sustituídos o grupos alilo  $\beta$ -sustituídos, con preferencia estireno, pero también los estirenos, por ejemplo, clorados y

5 alquilados o bien alquenilados en el núcleo, pudiendo con-  
ner los grupos alquilo 1 - 4 átomos de carbono, tales como,  
por ejemplo, viniltolueno, divinilbenceno,  $\alpha$ -metilestireno,  
terc.butilestireno, cloroestirenos; ésteres vinílicos de  
10 ácidos carboxílicos con 2 - 6 átomos de carbono, preferente-  
mente acetato de vinilo; vinilpiridina, vinilnaftalina,  
vinilciclohexano, ácido acrílico y ácido metacrílico y/o sus  
ésteres (preferentemente ésteres de vinilo, de alilo y de  
metalilo) con 1 - 4 átomos de carbono en el componente alco-  
15 hol, sus amidas y nitrilos, anhídrido, semiéster y diéster  
del ácido maléico con 1 - 4 átomos de carbono en el compo-  
nente alcohol, semi y diamidas de ácido maléico o imidas  
cíclicas, tales como N-metilmaleinimida o N-ciclohexilmalein-  
imida; compuestos alílicos, tales como benceno alílico y  
15 ésteres alílicos, tales como acetato alílico, ftalato de  
dialilo, isoftalato de dialilo, fumarato de dialilo, carbo-  
natos alílicos, carbonatos dialílicos, fosfato trialílico  
y cianurato trialílico.

20 Polímeros adecuados como termoplastos C disminu-  
dores de la merma en el sentido de la invención son los si-  
guientes siempre que a temperatura ambiente sean coloidal-  
mente solubles en los compuestos de vinilo o bien de vini-  
lidenos B en la proporción reivindicada y que sean incompati-  
bles con la resina de poliéster A + B, por ejemplo

25 1.) Polímeros

Homopolímeros, copolímeros y copolímeros de in-  
jerto de compuestos de vinilo, vinilideno y alilo, tales co-  
mo etileno, propileno, isobutileno, estireno, estirenos sus-  
tituidos (por ejemplo, viniltolueno, terc.butilestireno,  
30 cloroestireno, divinilbenceno,  $\alpha$ -metilestireno), ésteres de  
alquilo, amidas y nitrilos del ácido acrílico y metacrílico

(por ejemplo, metacrilato de metilo, hidroxipropilmetacrilato, etilenglicolbismetacrilato, acrilonitrilo), anhídrido de ácido maléico, ésteres alquílicos neutros y ácidos del ácido maléico y fumárico, ésteres de vinilo, por ejemplo, acetato o benzoato de vinilo, adipinato de divinilo, cetonas de vinilo, haluros de vinilo, por ejemplo, cloruro de vinilo, haluros de vinilideno, viniléter, alilésteres, por ejemplo, acetato de alilo, ftalato de dialilo, isoftalato de dimetalilo, acrilato de alilo y aliléter.

10           En el caso de la copolimerización de injerto son bases de injerto adecuadas, por ejemplo, los polímeros caucho-elásticos, tales como los polímeros de butadieno, por ejemplo, butadieno, los copolímeros de butadieno-estireno, los copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, los polímeros de isopreno, por ejemplo, 1,4-cis-poliisopreno, los ésteres de ácido poliacrílico (por ejemplo, poliacrilacrilato, polibutilacrilato), los cauchos de terpolímero de etileno-propileno (componente ter, por ejemplo, hexadieno-1,5, etiliden-norborneno) y los cauchos de polialquenamero, por ejemplo, trans-polipentenamero, polihexenamero, polioctenamero.

## 2.) Policondensados

25           Poliésteres saturados, policarbonatos, polisulfonas, poliamidas, poliimidias, resinas alquídicas, polisiliconas, poliéteres, polixililenos, poliacetales, aminoplastos, condensados de ciclohexanona-formaldehído.

## 3.) Compuestos de poliadición

          Poliuretanos, policaprolactama, policaprolactona, resinas epóxido.

Los polímeros reductores de la merma pueden contener también grupos funcionales: los polímeros termoplásticos con grupos ácido, preferentemente en cantidades de hasta 0,04 - 4,0 miliequivalentes/g de polímero termoplástico, por ejemplo, grupos ácido sulfónico, ácido fosfórico, ácido fosfónico y en especial grupos carboxilo tendrán preferencia sobre los termoplastos libres de ácido, ya que se pueden espesar en espesadores químicos, tales como óxido de magnesio y dan masas de moldeo, que, por lo general, presentan mejores propiedades de elaborabilidad.

Tienen preferencia los homopolímeros, copolímeros y polímeros de injerto del estireno; estirenos sustituidos, ácido acrílico, ácido metacrílico y sus ésteres o amidas, acrilonitrilo, anhídrido maléico, ésteres neutros o ácidos del ácido maléico o ácido fumárico así como los elastómeros polimerizados de injerto con los monómeros de vinilo o bien vinilideno mencionados a base de polímeros de dieno caucho-elásticos.

El peso molecular, medido como medio numeral  $M_n$  de los polímeros termoplásticos puede oscilar entre 500 y 10.000.000. En el caso de los polímeros tienen preferencia pesos moleculares de 10.000 hasta 500.000, en el caso de los policondensados y compuestos de poliadición aquellos de 500 a 5.000.

Incompatibles con la resina de poliéster A + B son los polímeros C termoplásticos, disminuidores de la merma, cuando en la dispersión A + B + C o en la dispersión estabilizada A + B + C + D en el microscopio luminoso o con ayuda de un microscopio electrónico se aprecian claramente dos fases.

La obtención de las dispersiones de la presente invención se efectúa convenientemente reuniendo tres soluciones en compuestos de vinilo o bien de vinilideno B copolimerizable, de las cuales la primera contiene el polímero A, la segunda el polímero termoplástico C y la tercera el estabilizador de dispersión D, bajo agitación a temperatura ambiente o temperatura ligeramente más elevada (es decir, entre unos 20 y 50°C). La dispersión se puede efectuar en los grupos agitadores usuales, pudiéndose regular la finura y la viscosidad de la dispersión, como es conocido por el especialista, mediante la velocidad y el tiempo de agitación. El estabilizador de la dispersión D se puede disolver también junto con el poliéster A o junto con el polímero termoplástico C a una solución, de manera que sólo se hayan de reunir dos soluciones para la dispersión según la presente invención.

Las dispersiones según la presente invención muestran, al almacenar a temperatura ambiente, una estabilidad al almacenamiento de varios meses. En caso dado pueden contener adicionalmente reducidas cantidades de agua (0,1 hasta 1,0 % en peso, referido a la dispersión inestabilizada A - C) y/o agentes de tixotropización, con lo que se influencia favorablemente su estabilidad al almacenamiento.

Como tales entran en consideración los agentes de tixotropización usuales, por ejemplo, los inorgánicos, tales como el aerosil o los orgánicos, tales como poliisocianatos, poliésteramidas, poliamidas, poliuretanos o ciclohexilamidas de ácidos grasos superiores (publicación alemana DAS 1,182,816, 1,217,611, patente belga 693,580 y 727,952) que se agregan en cantidades eficaces.

Para evitar una polimerización prematura indeseada en las dispersiones de la presente invención se recomienda agregar, ya durante su preparación, 0,001 - 0,1 partes en peso, referido a 100 partes en peso de dispersión A-C sin estabilizar, de inhibidores de la polimerización o de anti-oxidantes. Agentes auxiliares adecuados de esta clase son, por ejemplo, los fenoles y los derivados del fenol, preferentemente los fenoles estéricamente impedidos, que en ambas posiciones o con respecto al grupo hidroxil fenólico contienen sustituyentes alquilo con 1 - 6 átomos de carbono, aminas, preferentemente arilaminas secundarias y sus derivados, quinonas, sales cúpricas de ácidos orgánicos, compuestos de adición de haluro de cobre(I) con fosfitos, por ejemplo, 4,4'-bis-(2,6-di-terc.butilfenol), 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-( $\beta$ -naftil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis-(1-metilheptil)-p-fenilendiamina, fenil- $\beta$ -naftilamina, 4,4'-bis-( $\alpha$ , $\alpha$ -dimetilbencil)-difenilamina, 1,3,5-tris-(3,5-di-terc.butil-4-hidroxi-hidrocindamol)-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/trisclo-roetilfosfito, Cu(I)Cl/tripropilfosfito, p-nitrosodimetil-anilina. 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, 1961. Muy adecuado es, por ejemplo, la p-benzoquinona en una concentración de 0,01 hasta 0,05 partes en peso, referido a 100 partes en peso de dispersión A-C sin

estabilizar.

Para transformar las dispersiones según la presente invención en masas de moldeo y prensado se les incorporan generalmente catalizadores endurecedores, en caso dado  
5 espesadores químicos, aditivos que aceleren o regulen el espesamiento, materiales de refuerzo, materiales de carga y, eventualmente, ulteriores agentes auxiliares y aditivos.

En un momento arbitrario antes del endurecimiento se le pueden agregar a las dispersiones de la presente invención cantidades usuales, preferentemente 0,5 hasta 5 partes en peso, referido a 100 partes en peso de dispersión A-C  
10 sin estabilizar de iniciadores de la polimerización. Como tales son adecuados, por ejemplo, los peróxidos diacíclicos, tales como peróxido diacetílico, peróxido dibenzoílico, peróxido di-p-clorobenzoílico, peroxiésteres, tales como  
15 peroxiacetato de terc.butilo, peroxibenzoato de terc.butilo, peroctoato de terc.butilo, peroxidicarbonato de dicitclohexilo ó 2,5-diperectoato de 2,5-dimetilhexano, peróxidos alquílicos tales como bis-(terc.butilperoxibutano), peróxido dicumílico, peróxido terc.butilcumílico, hidroperóxidos, tales como hidroperóxido cumólico, hidroperóxido terc.butílico,  
20 hidroperóxido ciclohexanónico, hidroperóxido metiletilcetónico, peracetales, peróxidos de cetona, tales como peróxido de acetilacetona o azoisobutirodinitrilo.

A las dispersiones de la presente invención se les pueden agregar como espesadores químicos los óxidos e  
25 hidróxidos conocidos de los metales del segundo grupo principal del sistema periódico, preferentemente del magnesio y del calcio, en cantidades de 0,1 hasta 10, preferentemente  
30 1,0 hasta 3,0 partes en peso, referido a 100 partes en peso

de dispersión A-C sin estabilizar, además, aditivos aceleradores o reguladores del espesamiento químico, tales como 0,1 hasta 0,5 partes en peso de agua o aditivos según la publicación alemana DAS 1,544,891, por ejemplo, ácidos carboxílicos alifáticos, o ésteres parciales del ácido fosfórico, y ésto en cantidades eficaces.

Además, las masas de moldeo obtenidas de las dispersiones según la presente invención pueden contener 5-100, preferentemente 10 - 40 partes en peso, referido a la dispersión A-C sin estabilizar, de materiales de refuerzo preferentemente fibrosos.

Como materiales de refuerzo fibrosos son adecuados, como es usual, las fibras inorgánicas, tales como las fibras de metal, amianto, carbono, especialmente las fibras de vidrio, y las fibras orgánicas, por ejemplo, las fibras de algodón, poliamida, poliéster, poliacrilonitrilo o policarbonato.

Como materiales de carga inorgánicos que se emplean generalmente en cantidades entre 50 y 350 partes en peso, referido a 100 partes en peso de la dispersión A-C sin estabilizar, entran en consideración creta, talco, cuarzo y pizarra molturada, caolina, espato de cal, dolomita, mica, espato pesado, tierra de infusorios y arcillas.

Aditivos usuales, que se pueden emplear simultáneamente, son, por ejemplo, pigmentos orgánicos e inorgánicos, colorantes, lubricantes y agentes desmoldeadores, tales como estearato de cinc, absorbentes de rayos ultravioletas, etc.

El mezclado de los distintos componentes de las masas de moldeo a obtener de las dispersiones según la presente invención se efectúa ventajosamente en amasadores, di-

solvedores o trenes de rodillos.

La obtención de piezas moldeadas mayores se efectúa en forma racional a través de esteras de resina espesadas. Estas se preparan impregnando esteras de fibra de vidrio con las masas de prensado anteriormente descritas, que contienen espesador químico y están libres de fibras de vidrio, y protegiendo sus superficies en ambos lados mediante láminas de cobertura. Las láminas evitan la evaporación de los compuestos de vinilo o bien vinilideno y permiten el enrollado de las esteras y con ello un almacenamiento ahorrador de espacio. Después de haberse espesado las esteras de resina durante un tiempo de maduración de aproximadamente 1 - 10 días se pueden retirar las láminas de cobertura y después de un recorte correspondiente prensar en caliente las esteras de resina a piezas conformadas libres de merma.

Se pueden endurecer bajo una presión de unas 20 - 140  $\text{kp/cm}^2$  a unos 120 - 160°C según tamaño y forma en unos 0,5 - 5 minutos, obteniéndose piezas conformadas con una merma mínima.

De la elaboración depende esencialmente el grado de la merma; véase Schulz-Walz y O. Walter, Kunststoff-Rundschau, 1972, cuaderno 11, página 592.

1. Cuerpos prensados, en los cuales las fibras de refuerzo se disponen en dirección de prensado tienen una merma considerablemente inferior que aquéllos, en los cuales las fibras de refuerzo se encuentran en sentido transversal a la dirección de prensado.
2. La merma aumenta según se incrementa la fuerza de presión.
3. El brillo y lisura de la superficie aumentan según se incrementa la temperatura del molde. Sin embargo, si se so-

Alrepasa una temperatura determinada se presentan manchas mates.

4. Prolongando el tiempo de prensado se puede aumentar considerablemente el brillo superficial.

5. La tendencia a la formación de manchas se reducirá más contra más lentamente reaccione el sistema catalizador, es decir, contra mayor sea la temperatura de iniciación del catalizador.

Resumiendo se puede indicar que la merma de reacción en una resina de poliéster endurecible con reducida merma depende de la presión. Esto no sólo significa que la merma varía conforme a la fuerza de presión, sino que ésta presenta dentro de la pieza prensada, según lugar, dirección, orientación de las fibras de vidrio o espesor de material en cada caso un grado distinto.

Los cuerpos conformados obtenidos de las masas de moldeo más arriba descritas presentan una merma lineal muy reducida, reducida profundidad de lugares de hundimiento con respecto a los regruesamientos de material, una estructura de fibras de vidrio no apreciable y además superficies lisas. Por esta razón se pueden emplear con ventaja en todas partes donde se deseen piezas conformadas con alta exactitud de medida y superficies impecables (sector del mueble, industria del automóvil).

Los ejemplos a continuación explican la invención. Las indicaciones de porcentajes significan porcientos en peso.

Las indicaciones de viscosidad se basan en las mediciones con el viscosímetro de caída de bola según Höppler a 20°C.

Componente A + B

El componente A + B es la solución de un poliéster insaturado en estireno. La obtención del poliéster insaturado se efectúa en forma conocida por condensación en fusión a 180°C bajo atmósfera de nitrógeno hasta alcanzar el índice de acidez deseado. La fusión de poliéster se mezcla a continuación a unos 120°C con hidroquinona y después se disuelve al 80 % en estireno. La composición de los componentes de partida del poliéster así como los índices de la solución estirénica están resumidos en forma de tabla:

	g
Anhídrido de ácido maléico	785
Anhídrido de ácido ftálico	296
Propilenglicol-1,2	631
15 Dipropilenglicol	335
Hidroquinona	0,57
<u>Indices de la solución estirénica</u>	
Contenido en sólidos	80 %
Viscosidad (20°C)	66.000 cP
20 Índice de acidez	23 mg KOH/g

Componente B + C

Los componentes B + C 1 hasta B + C 3 mencionados en la tabla a continuación son soluciones al 40 % de polímeros termoplásticos en estireno con los índices indicados; se obtienen por calentamiento de una mezcla de B y C 1 ó bien C 2 ó bien C 3 a unos 70°C.

Componente	B + C 1	B + C 2	B + C 3
	g	g	g
Poliestireno neutro 1)	400	-	-
Poliestireno ácido 2)	-	400	-
5 Polimetilmetacrilato 3)	-	-	400
Estireno	600	600	600
Viscosidad cP	32.000	47.000	21.500

1) Vestyron<sup>®</sup> 114-30 / Chem. Werke Hüls

2) Copolímero de 1 % en peso de ácido acrílico y 99 % en peso de estireno

3) Plexiglas<sup>®</sup> X8N / Röhm & Haas

Componente B + D

El componente B + D es la solución al 20 % de un estabilizador de dispersión en estireno siendo el estabilizador un copolímero de etileno-acetato de vinilo con una proporción en acetato de vinilo de un 70 % y poseyendo un valor Mooney de 54; medido según DIN 53 523 L 4.

Obtención de las dispersiones según la presente invención:

Ejemplos 1 - 3 a:

Para la obtención de los ejemplos según la presente invención se agitan entre sí los componentes A + B, B + C, B + D así como estireno en las proporciones en peso indicadas en la tabla a temperatura ambiente en un matraz redondo provisto de agitador de láminas durante 30 minutos, formándose dispersiones con las viscosidades indicadas. Los ensayos comparativos, en cada caso designados con a, contienen en lugar del componente B + D sólo estireno. La tabla

contiene en la última línea el tiempo de almacenamiento a temperatura ambiente, después del cual se pudo observar una separación de fases.

Ejemplo nº	1	1a	2	2a	3	3a
Componente A + B	60	60	60	60	50	50
Componente B + C 1	30	30	-	-	-	-
Componente B + C 2	-	-	30	30	-	-
Componente B + C 3	-	-	-	-	30	30
Componente B + D	10	-	10	-	20	-
Estireno	-	10	-	10	-	20
Viscosidad (cP)	4180	1140	3080	1550	6600	1000
Tiempo de almacenamiento	>5	20	>5	15	>5	30
		meses min.	meses min.	meses min.	meses min.	meses min.

El tiempo de almacenamiento de los ejemplos de la presente invención señalan claramente el progreso técnico en comparación con los ejemplos comparativos.

Obtención de una estera de resina de la dispersión según la presente invención conforme al ejemplo 2:

100 partes en peso de la dispersión según el ejemplo 2 se mezclan homogéneamente con los aditivos mencionados a continuación en un disolventor y con la pasta resultante se impregna en la proporción cuantitativa indicada una estera de lana de vidrio, la estera se protege por ambos lados con láminas de cobertura y se almacena durante 7 días a temperatura ambiente.

Composición de la estera de resina:

Partes en peso

	100,00	Dispersión según el ejemplo 2
	100,00	Carbonato de calcio
	1,50	Oxido de magnesio
	4,00	Estearato de cinc
5	1,65	Negro de óxido de hierro
	3,35	Rojo de óxido de hierro
	0,75	Perbenzoato de terc.butilo
<hr/>		
	52,80	Estera de lana de vidrio

Obtención de un cuerpo conformado:

10            Después de almacenar la estera de resina a temperatura ambiente durante 7 días se retiran las láminas de cobertura, lo que se realiza muy fácilmente y sin dañar la estera, ya que ésta presenta una superficie seca, libre de pegajosidad. 125 g de la estera de resina espesada se prensa a una placa (12 x.12 cm) con una nervadura diagonal así como un tetón en el transcurso de 5 minutos a 145°C con 120  
15            kp/cm<sup>2</sup>. El porcentaje de encogimiento lineal, medido a lo largo de la nervadura diagonal de la placa endurecida asciende sólo a 0,043 %. La placa está teñida en forma homogénea y no tiene ninguna deformación.  
20

NOTA .-

25            Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la preparación de dispersiones orgánicas, estables, endurecibles sin merma, caracterizado porque se hacen reaccionar entre sí

5 A) 20 - 70 % en peso, referido a la suma de los componentes A-C, de poliéster  $\alpha$ ,  $\beta$ -etilénicamente insaturado,

B) 70 - 20 % en peso, referido a la suma de los componentes A-C, de compuestos de vinilo o de vinilideno copolimerizables,

10 C) 3 - 30 % en peso, referido a la suma de los componentes A-C, de polímero termoplástico coloidalmente soluble a temperatura ambiente en el componente B e incompatible con la resina de poliéster A + B y

15 D) 0,001 - 20 % en peso, referido a la suma de los componentes A-C, de copolímeros de etileno-acetato de vinilo con proporciones en acetato de vinilo de 50 - 80 % en peso y viscosidades Mooney de 8 - 60 Mooney, medido según DIN 53 523 (L-4), en secuencia arbitraria y a temperatura ambiente o ligeramente más elevada, así como bajo agitación.

20 2.- Procedimiento para la preparación de dispersiones orgánicas estables, endurecibles sin merma, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 21 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

25 MAR. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GOMEZ ACEBO Y ROUET  
p. p. Firmador: L. Gasta Fernández

