

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	450997	12	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	26 AGO. 1976		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		P 25 38 180.0	27.8,75		República Federal Alemana.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08L		

64	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DISPERSIONES DE RESINA DE POLIESTER.

71	SOLICITANTE (S)
	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

73	INVENTOR (ES)
	Heinrich Alberts, Bernd Peltzer, Hansjochen Schulz-Walz.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	GOMEZ-ACEBO.

La invención se refiere a la obtención de dispersiones de poliéster endurecibles, pobres en merma, a base de poliésteres insaturados, monómeros copolimerizables y copolímeros de etileno/(met) acrilato.

5 Las resinas de poliéster endurecibles por calor convencionales presentan una considerable merma en la polimerización, lo que en la fabricación de cuerpos moldeados con superficie impecable representa una considerable desventaja. De numerosas publicaciones (por ejemplo, publicación alemana DOS 1192 820,
10 DAS 1 694 857, DOS 1 803 345, 1 953 062, 2 051 663, 2 061 585, y patente francesa 1 148 285) es sabido que las masas de poliéster a las que antes de su endurecimiento se le han mezclado ciertos termoplastos, se pueden endurecer pobres en merma. Como termoplastos adecuados para esta finalidad se han propuesto, por
15 ejemplo, los homo- o copolímeros del estireno, poliacrilatos, polimetacrilatos, éster de celulosa y polietileno. Si bien estos aditivos producen una disminución de la merma en la polimerización son, sin embargo, con excepción del polietileno, solubles en los sistemas poliéster/monómero o sólo se pueden reunir con
20 tales sistemas bajo formación de emulsión. Tales masas de resina poseen por regla general una viscosidad indeseablemente alta que dificulta considerablemente la procesabilidad de las resinas, por ejemplo, la incorporación de materiales de carga, y hace el transporte y la homogenización de estas resinas unos procesos
25 lentos e industrialmente innecesariamente costosos.

Si se emplea una resina de éster poliacrílico, tal como, por ejemplo, metacrilato de polimetilo o acrilato de polietilo como aditivo reductor de la merma, entonces el termoplasto se disuelve en el monómero copolimerizable, pero no en el
30 poliéster, presentándose un desmezclado (sistemas de un solo componente de resinas de éster acrílico y poliésteres insaturados

en estireno u otros monómeros copolimerizables como disolvente no son hasta ahora conocidos). Como el sistema resina de poliéster/termoplasto tiende a desmezclarse, los componentes sólo se pueden reunir poco antes de su elaboración, ya que en caso contrario se presenta una distribución desigual de las esteras de resinas preparados de ellas. Por lo general, exuda durante la maduración de las esteras de resina una parte de los termoplastos, lo que conduce a superficies pegajosas de las esteras y con ello a una mala retirada de las láminas de separación generalmente empleadas. La consecuencia son superficies cualitativamente malas y piezas prensadas con lugares mates y formación de recubrimiento sobre las herramientas.

La mayoría de las resinas de poliéster endurecibles con poca merma hasta ahora conocidas se tiñen intensamente de blanco durante el endurecimiento. Este fenómeno produce, en dependencia del espesor de los cuerpos conformados, un aclaramiento más o menos fuerte de la tonalidad de color, no siendo, por lo tanto, posible un teñido igualado de piezas conformadas de espesor distinto.

Pero también si se emplea polietileno, que es insoluble en los sistemas poliéster/monómero, como aditivo reductor de la merma se presentan las desventajas de una insuficiente compatibilidad con las fibras de vidrio de estas resinas y superficies malas y un teñido desigual de las piezas prensadas, desventajas que se oponen a un empleo eficaz de tales masas de resina (véase también la patente alemana 1 241 983).

Sorprendentemente se ha descubierto que un aditivo de copolímeros de etileno/éster acrílico finamente particulado con un contenido en éster acrílico de un 0,5 a 40 % en peso conduce a dispersiones polimerizables estables al almacenamiento

que, debido a su reducida viscosidad (por regla general inferior a 3000 cP, medido según DIN 53 015 a 25°C) se pueden transportar sin dificultad y pueden recoger cantidades extraordinariamente altas de materiales de carga. Tales suspensiones ofrecen todas las ventajas de una resina de un solo componente. El copolímero etileno/éster acrílico se puede sustituir hasta en una proporción de un 50 % en peso, ventajosamente por homopolietileno o copolímeros de etileno/éster de vinilo.

Objeto de la invención son, por lo tanto, dispersiones orgánicas, endurecibles con poca merma, estables al almacenamiento, fluidas y bombeables, de 35-59 % en peso de poliésteres insaturados, 40-64 % en peso de monómeros de vinilo copolimerizables, 1-25 % en peso de polímeros de etileno y, en caso dado, hasta un 15 % en peso de agentes de dispersión, caracterizadas porque como polímeros de etileno se han empleado copolímeros de etileno/éster de (met)acrilo con un contenido en éster de (met)acrilo de 0,5 hasta 40 % en peso, pudiendo hasta un 50 % en peso del copolímero estar sustituido por homopolietileno o por copolímeros de etileno/éster de vinilo.

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

Los poliésteres insaturados empleados en la dispersión

según la presente invención se obtienen por policondensación de como mínimo un ácido dicarboxílico α, β -etilénicamente insaturado, por regla general con 4 ó 5 átomos de carbono, o de sus derivados formadores de éster, en caso dado en mezcla con hasta 90 moles-%, referido al componente ácido insaturado, de como mínimo un ácido dicarboxílico alifático saturado con 4-10 átomos de carbono o de un ácido dicarboxílico cicloalifático o aromático con 8-10 átomos de carbono o de sus derivados formadores de éster como mínimo con un alcohol polivalente, preferentemente un alcohol divalente con 2-8 átomos de carbono, esto es, poliésteres tal y como se describen en J. Björkstén et al., "Polyesters and their Applications", Reinhold Pub. Corp. New York 1956. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos insaturados a emplear preferentemente, o sus derivados, son el ácido maléico o el anhídrido del ácido maléico y ácido fumárico. Sin embargo, también se pueden emplear, por ejemplo, ácido mesacóico, ácido citracóico, ácido itacóico, o ácido cloromaléico. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos saturados alifáticos, 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 tetrahydroftálico o bien sus anhídridos, ácido endometileno-tetrahydroftálico o su anhídrido, ácido succínico o bien anhídrido de ácido succínico y éter y cloruros del ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico. Para obtener resinas de difícil inflamación se puede emplear, por ejemplo, ácido hexacloroendometileno-tetrahydroftálico (ácido Het), ácido tetracloroftálico o ácido tetrabromoftálico. La ininflamabilidad se puede lograr también mediante la adición de compuestos halogenosos, no condensados en el poliéster, tales como, por ejemplo, cloroparafina. Poliésteres a emplear con preferencia contienen restos de ácido maléico, que pueden estar sustituidos hasta en 25 moles-%

por restos de ácido ftálico 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
5 y otros. Con preferencia se emplean etilenglicol, propandiol-1,2, dietilenglicol y dipropilenglicol.

Los poliésteres a emplear preferentemente deberán presentar un alto contenido en enlaces dobles polimerizables, ya que las masas de moldeo obtenidas de las dispersiones según
10 la presente invención se prensan y conforman a altas temperaturas (140-160°C) y, por lo tanto, han de presentar una estabilidad térmica correspondientemente alta.

Los índices de acidez de los poliésteres empleados deberán encontrarse entre 1 y 50, preferentemente entre 5 y 25,
15 los índices OH entre 10 y 100, preferentemente entre 20 y 50, y los pesos moleculares entre unos 500 y 10.000, preferentemente entre unos 700 y 3000 (determinado osmométricamente por presión de vapor en dioxano y acetona como disolvente; con valores diferentes deberá valer el valor más bajo).

Como monómeros de vinilo copolimerizables en el sentido de la invención son adecuados los compuestos insaturados usuales en la tecnología de los poliésteres que llevan preferentemente grupos de vinilo α -sustituídos o grupos alilo β -sustituídos, preferentemente estireno; pero también, por ejemplo,
20 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 vinilo de ácidos carboxílicos con 2-6 átomos de carbono, preferentemente acetato de
25 vinilo; vinilpiridina, vinilnaftalina, vinilciclohexano, ácido
30

acrílico, y ácido metacrílico y/o sus ésteres con 1-4 átomos de carbono en el componente alcohol, sus amidas y nitrilos, el anhídrido, semi- y diéster de ácido maléico con 1-4 átomos de carbono en el componente alcohol, semi- y diamidas o imidas cíclicas, tales como N-metilmaleinimida o N-ciclohexilmaleinimida; 5 compuestos alílicos, tales como alilbenceno y aliléster, tal como acetato de alilo, ftalato de dialilo, isoftalato de dialilo, fumarato de dialilo, carbonatos alílicos, carbonatos dialílicos, fosfato trialílico y cianurato trialílico.

10 Los polímeros de etileno que entran en consideración para la dispersión según la presente invención se obtienen según procedimientos conocidos en reactores tubulares o de agitación. Se trata de homopolímeros de etileno con un peso específico entre 0,912 hasta 0,955 g/cm³. En los copolímeros de etileno/éster 15 de acrílico, que se emplean como aditivo menguador de la merma preferente, se trata de copolímeros que se obtienen según los procedimientos de polimerización conocidos de alta presión o de media presión. Los contenidos en éster de acrílico se encuentran entre un 0,5 y 40 % en peso, preferentemente entre un 5 y 25 % 20 en peso. Como ésteres de acrílico entran en consideración los derivados éster del ácido acrílico y ácido metacrílico, que pueden contener hasta 8 átomos de carbono en el componente alcohol; ésteres de acrílico preferentes son metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de terc.butilo, acrilato de etilhexilo. En los copolímeros 25 de etileno/éster de vinilo se trata de aquellos copolímeros de etileno que contienen copolimerizado propionato de vinilo, preferentemente, sin embargo, acetato de vinilo en cantidades de un 0,5 hasta 80 % en peso, especialmente de un 5 a 35 % en peso, 30 en casos especiales de un 8 a 15 % en peso.

Los valores del índice de fusión medidos según DIN

53 735 a 190°C y una carga de 2,16 kp de los aditivos reductores de la merma se encuentran en la zona entre no fluidos hasta 100 (g/10 min.). Preferentemente se emplean tipos con valores de índice de fusión entre 0,1 y 30 (g/min.).

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

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

15 Agentes de dispersión especialmente eficaces son los polímeros de alto peso molecular solubles en los monómeros copolimerizables o en poliésteres insaturados o en una mezcla de poliéster/monómero. Agentes de dispersión especialmente preferentes son los copolímeros de etileno/acetato de vinilo, que contienen preferentemente un 60 hasta 99 % en peso, en casos
20 especiales un 65-75 % en peso de acetato de vinilo y presentan una viscosidad según Mooney de como mínimo 15, preferentemente de 30 a 55 Mooney, medido según DIN 53 523 (L-4), pero también el acetato de polivinilo.

25 Además son adecuados como agentes de dispersión, también los homo- y copolímeros de poli(met)acrilato que contienen 1 a 24 átomos de carbono en el componente alcohol, tal como, por ejemplo, poli(acrilato de decilo), o los copolímeros del etileno con un contenido en etileno de hasta un 40 % en peso con ésteres del ácido (met)acrílico, que contienen 1 a 24 átomos
30 de carbono en el componente alcohol, o con ésteres de vinilo de ácidos mono- o dicarboxílicos orgánicos con 1 a 19 átomos de

carbono o con sus productos de saponificación. Buenos agentes de dispersión son también los polímeros de injerto con los mencionados polímeros como sustrato de injerto.

5 Como agentes de dispersión son también adecuados los poliéteres, tales como óxido polietilénico, óxido polipropilénico y los copolímeros de estos dos compuestos, los ácidos grasos saturados e insaturados etoxilados con 4 a 30, preferentemente 6 a 19 átomos de carbono, sus ésteres con 1 a 24 átomos de carbono en el componente alcohol, sus amidas y nitrilos, alcoholes 10 grasos con 1 a 30, preferentemente 4 a 16 átomos de carbono, 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.

15 Como monómeros de injerto son adecuados los aromatos de vinilo, tales como viniltolueno, α -metilestireno, terc.butillestireno, cloroestirenos, preferentemente, sin embargo, el mismo estireno insustituído; acetato de vinilo, ácido (met)acrílico, sus nitrilos y ésteres, cuyos componentes alcohol pueden 20 contener 1-18 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, metacrilato de metilo o acrilato de etilo, (met)acrilonitrilo, anhídrido de ácido maléico, semi- y diéster de ácido maléico con 1-30, preferentemente 4-16 átomos de carbono en el componente alcohol. Naturalmente se pueden emplear también como sustratos de injerto y como monómeros de injerto las mezclas de los 25 puestos mencionados.

Agentes de dispersión adecuados son, además, los derivados de celulosa, tales como celulosa metílica, hidroxicelulosa 30 etílica o éster de celulosa, por ejemplo, acetato de celulosa, acetopropionato de celulosa, acetobutirato de celulosa o nitrocelulosa.

Algunas veces no se puede evitar totalmente el arras-

tre de agua en la obtención de la dispersión, que puede estar, por ejemplo, disuelta en el agente de dispersión. A veces ésto, sin embargo, no es desventajoso, sino, por el contrario, frecuentemente se agregan en forma dirigida reducidas cantidades de agua, ya que mediante esta medida se puede mejorar la estabilidad de la dispersión. El sistema de resina sintética 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.

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

Para proteger la dispersión polimerizable de una polimerización prematura indeseable se recomienda agregarle a la dispersión ya durante su preparación 0,001-0,1 % en peso de inhibidores de la polimerización o de antioxidantes. Agentes auxiliares adecuados de esta clase son, por ejemplo, los fenoles y derivados del fenol, preferentemente los fenoles estéricamente impedidos que en ambas posiciones o con respecto al grupo hidroxifenólico contienen sustituyentes alquilo con 1-6 átomos de carbono, aminas, preferentemente arilaminas secundarias y sus derivados, quinonas, sales de cobre de ácidos orgánicos, compuestos de adición de haluros de cobre (I) a fosfitos, tales como, por ejemplo, 4,4'-bis-(2,6-diterc.butilfenol), 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc.butil-4-hidroxi-fenil)-benceno, 4,4'-butiliden-bis-(6-terc.butil-m-cresol), 3,5-di-terc.butil-4-hidroxibencil-fosfonato de dietilo, N,N'-bis-(β -naftil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis-(1-metilheptil)-p-fenildiamina, fenil- β -naftilamina, 4,4'-bis-(α , α -dimetilbencil)-difenilamina, 1,3,5-tris-(3,5-di-terc.butil-4-hidroxi-hidrocinaoil)-hexahidro-s-friazina, 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/triscloroetilfosfito, Cu(I)Cl/tripropilfosfito, p-nitrosodimetilanilina. Otros estabilizadores adecuados se describen en "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), 4ª edición, tomo XIV/1, páginas 433-452, 756, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961. Muy adecuado es, por ejemplo, la p-benzoquinona en una concentración de 0,01 a 0,05 % en peso, referido a la dispersión terminada.

Los copolímeros de etileno/éster de acrílo a emplear según la presente invención se destacan en forma especialmente ventajosa, porque a temperatura ambiente son insolubles en los monómeros copolimerizables, por ejemplo, en estireno y debido a que las dispersiones homogéneas, finamente particuladas de estos copolímeros en los sistemas de poliéster/monómero poseen una viscosidad muy reducida. Además, los cuerpos conformados fabricados de estas dispersiones empleando los aditivos usuales presentan un brillo excelente, unos valores de merma muy reducidos y una distribución del color extraordinariamente igualada.

Polvos de particulación suficientemente fina de los copolímeros de etileno/éster de acrílo se pueden obtener bien por procedimientos de polimerización adecuados (después de la elaboración a partir de la emulsión por secado por pulverización o a partir de la suspensión por secado en corriente), o también por procedimientos de dispersión adecuados, en los cuales, por ejemplo, un copolímero sólido se disuelve y se reparte en un no disolvente o en una solución de agente de dispersión acuosa bajo rápida agitación o a temperaturas más elevadas a partir de fusión en una solución de agente de dispersión acuosa bajo los efectos de elevadas fuerzas de cizallamiento. Los polvos poseen, a pesar de su distinta fabricación, propiedades com-

parables como aditivos reductores de la merma. Por esta razón se puede efectuar la selección según aspectos económicos.

5 Los polvos secados se pueden, como ya se ha descrito, repartir homogéneamente bajo agitación en una mezcla de poliéster/monómero. Una suspensión de sólidos de ésta presenta extraordinarias ventajas de procesamiento, ya que presentan viscosidades inferiores a 2500 cP, en parte por debajo de 1000 cP, medido según DIN 53 015 a 25°C y permite que grandes cantidades de materiales de carga puedan ser incorporadas en la dispersión.

10 Se da como condición previa el empleo de polvos de termoplastos finos de granulometría muy reducida. La granulometría será por lo general suficiente para el margen de aplicación cuando el diámetro de las partículas no aglomeradas se encuentra por debajo de 30 u, preferentemente por debajo de 10 u. Si no
15 se logra la granulometría deseada no tendrá la suspensión en el sistema poliéster/monómero una estabilidad al almacenamiento suficiente, ya que el polvo termoplástico se descrema.

20 Sin embargo, es posible producir sin dificultad alguna dispersiones estables, fluidas de polímeros de etileno en sistemas que contienen poliésteres insaturados y monómeros copolimerizables si en presencia de agentes de dispersión las dos soluciones de polímeros de etileno y de poliésteres insaturados en monómero se reúnen a temperatura más elevada en una zona de alta turbulencia, la mezcla obtenida se extrae de esta zona y
25 se mantiene bajo intensa agitación a temperatura alta hasta que se haya formado un estado fluido, de baja viscosidad.

Para la realización del procedimiento es ventajoso efectuar la reunión de ambas soluciones en una zona de alta turbulencia bajo la acción simultánea de fuerzas de cizallamiento.
30 Por el contrario, durante la ulterior agitación a temperatura más elevada no deberán estar presentes o sólo en magnitudes in-

significantes fuerzas de cizallamiento y de cavitación.

Una zona de alta turbulencia significa por lo general un recinto de mezcla intensa donde por hora y por parte de volúmen del recinto se pasen como mínimo 300 partes en volúmen de líquido. Tienen preferencia las zonas de turbulencia, en las cuales el volúmen de líquido pasado por hora y por parte en volúmen de la zona de turbulencia asciende a 1200 hasta 5400 partes en volúmen, es decir, en las cuales el tiempo de residencia de la mezcla en la zona de turbulencia se encuentra entre unos 6 segundos y menos de 1 segundo.

Para la obtención de una zona de alta turbulencia se emplean generalmente dispositivos conocidos, por ejemplo, calderas de agitación convencionales o mejor aún bombas dotadas de rotores.

La potencia de mezcla específica en una caldera de agitación intensamente agitada asciende por regla general a 10^{-1} hasta 10^{-3} Watt/cm³. Esta es en la zona inmediata a la trompa de agitación más alta y es suficiente para la formación de dispersiones con contenido de polímero de etileno de hasta un 25 % en peso. Por ejemplo, se puede emplear una caldera de agitación provista de agitador de discos e interruptores de corriente, debiendo ascender la proporción entre diámetro de caldera y diámetro del agitador a 1:0,9 hasta 1:0,2. Al emplear una caldera agitadora de éstas se puede lograr una alimentación convenientemente independiente alimentando un componente (solución poliéster/monómero) directamente a la trompa de agitación y el otro componente (solución de polímero de etileno/monómero) en el eje hueco del agitador, de manera que ambos componentes son primeramente íntimamente mezclados y el contenido en monómero del gel se reduce sólo después en una segunda etapa con una intensidad

de agitador inferior y temperatura más elevada.

Mejor adecuados que las calderas de agitación convencionales son las bombas dotadas de rotores, ante todo porque en ellas el tiempo de residencia en la zona de alta turbulencia está estrechamente limitado. Una ejecución especial desarrollada específicamente para alta turbulencia, las así llamadas máquinas de homogenización centrífugas, son adecuadas especialmente para rendimientos altos; su potencia de mezcla específica asciende desde unos 5 hasta 25 Watt/cm³. Estas permiten, por lo tanto, una mezcla especialmente intensa con tiempos de residencia muy breves y, por lo tanto, se emplean con preferencia.

Para lograr una alta estabilidad de la suspensión es especialmente conveniente recircular las mezclas que abandonan la zona de alta turbulencia a la zona de turbulencia, de manera que en forma continua se reúnan las soluciones de poliéster-polímero de etileno agregadas frescas en la zona de alta turbulencia con el producto ya previamente mezclado. También se puede mezclar la solución de poliéster con la mezcla en recirculación delante de la entrada en la zona de turbulencia y alimentar la solución de polímero de etileno a la zona de turbulencia. También es posible subdividir una corriente, por ejemplo, la de los polímeros de etileno en varias corrientes parciales y alimentar éstas desde distintos lugares a la zona de turbulencia. Para tratar rendimientos de producto extremadamente altos se pueden conectar también varias zonas de turbulencia una detrás de la otra.

Los contenidos en sólidos de las dispersiones de la presente invención se encuentran entre un 1 y 35 % en peso, preferentemente entre un 5 y 25 % en peso y en casos especiales entre un 11 y 17 % en peso. Contenido en sólidos significa: contenido en polímero de etileno y agente de dispersión en % en peso.

El polímero de etileno se disolverá prácticamente siempre en el monómero copolimerizable a temperatura más elevada. El agente de dispersión o las combinaciones de agentes de dispersión seleccionadas se disuelven por lo general asimismo con el polímero de etileno en el monómero, pero también pueden estar disueltas en el poliéster o en la mezcla de poliéster-monómero y ser introducidas más adelante en la dispersión terminada. Las concentraciones de las dos soluciones reunidas de poliéster por una parte y polímero de etileno por otra parte se seleccionarán de manera que las soluciones sean fluidas y bombeables a las temperaturas de trabajo seleccionadas. Si bien en principio se puede mezclar, por ejemplo, también el poliéster sin diluir con una solución de polímero de etileno/monómero en la forma descrita, sin embargo, entonces el poliéster se habría de calentar a una temperatura de unos 120-160°C para que se pueda bombear bien. Pero como también la solución de polímero de etileno en general se ha de calentar a como mínimo 70°C para obtener una solución impecable, ésto resultaría en una temperatura de mezcla demasiado alta al reunir las corrientes parciales y con ello una solubilidad inde-seadadamente alta del polímero de etileno en el sistema, razón por la que un procedimiento así no conduce al éxito.

La temperatura en la reunión de ambas soluciones se ha seleccionado de manera que por una parte en la precipitación que se inicia espontáneamente del polímero de etileno se forme un gel y, por otra parte, que la traslación del monómero desde este gel a la fase poliéster/monómero durante la agitación se desarrolle lo más rápidamente posible. "Temperatura más elevada" significa una temperatura entre 50°C y 120°C, preferentemente entre 60°C y 90°C. El final del procedimiento de dispersión queda indicado porque disminuye la viscosidad del sistema agitado y al mismo tiempo con ello las propiedades de la viscosidad estructural, esto es, el comportamiento no newtónico.

Cuando ya no se modifique la viscosidad se puede interrumpir el procedimiento y las dispersiones resultantes de los polímeros de etileno en los sistemas de poliéster/monómero son estables.

En forma muy especialmente ventajosa se logra la obtención de dispersiones estables, de partículas finas en el sistema de resina de poliéster, cuando la dispersión del copolímero de etileno-éster de acrílo sólido se efectúa en presencia de agentes de dispersión especiales. Tales agentes de dispersión son los copolímeros de etileno-acetato de vinilo con contenidos en acetato de vinilo entre 60 y 80 % en peso y viscosidades Mooney (medido según DIN 53 523 (L-4)) entre 30 y 50. Si se emplean tales agentes de dispersión se logra la obtención de dispersiones de particulación suficientemente fina también sin el empleo de altas fuerzas de cizallamiento en calderas provistas de agitador convencionales mediante calentamiento de los componentes entre 60 y 100°C y enfriamiento bajo agitación. La elaboración de la dispersión polimerizable según la presente invención se efectúa según métodos usuales por conformación y polimerización empleando presión y calor. Como iniciadores de la polimerización se emplean formadores de radicales, preferentemente peróxidos orgánicos. Al emplear el procedimiento de prensado en caliente, por ejemplo, se introducen una o varias capas de esteras de fibra de vidrio o tejidos de fibra de vidrio o una pieza preformada de fibras de vidrio en una herramienta de acero calentada, sobre ella se vierte la dispersión líquida mezclada con el peróxido y a continuación se cierra la herramienta con ayuda de una prensa efectuándose así la conformación y polimerización. También se puede seguir elaborando la dispersión con ayuda de un procedimiento de estirado de perfiles donde los extrusionados de fibras de vidrio se impregnan con la dispersión líquida provista del peróxido y a continuación se extruyen a tra

vés de una tobera donde se efectúa la conformación y el endurecimiento. Naturalmente se pueden agregar aditivos tales como, por ejemplo, agentes de carga y/o pigmentos.

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

10 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 que las piezas, contrario a las resinas endurecibles pobres en merma usuales, se pueden
15 teñir en forma homogénea. Como no se presenta el efecto de blanqueo usual en el endurecimiento de las resinas endurecibles pobres en merma usuales, (véase publicación alemana DOS 1 694 857), también resulta posible la fabricación de piezas teñidas de oscuro sin que se presente ningún aclaramiento de
20 la tonalidad de color o el efecto de marmoreamiento usual. Tampoco se deforman las piezas prensadas grandes, superficiales. Debido a la alta estabilidad térmica de las resinas de poliéster se pueden lacar las piezas prensadas obtenidas de la dispersión según la presente invención por los procedimientos usuales en
25 la industria del automóvil.

Debido a las excelentes propiedades de las dispersiones polimerizables de la presente invención tienen las piezas moldeadas de éstas unas múltiples aplicaciones. Por ejemplo, sea mencionada la aplicación en la industria del automóvil, don-
30 de, debido a la reducida merma y excelente calidad superficial ahora resulta posible fabricar piezas de carrocería sin que se

aprecien en el lado exterior lugares de hundimiento enfrente de las levas de sujeción existentes en el lado interior. Para esta finalidad de empleo es además de especial ventaja que las piezas mantengan sus medidas y se puedan lacar por el procedimiento de cochuración. Además, al emplear la dispersión según la presente invención, es posible fabricar carcasas luminarias a medida y libres de deformaciones. Especialmente interesante es el empleo de las dispersiones según la presente invención en la fabricación de muebles. Aquí se hacen valer ventajosamente las calidades excelentes de la superficie y el teñido homogéneo, también en tonalidades de color oscuras.

Los porcentajes indicados a continuación significan % en peso.

En el poliéster A empleado en los ejemplos a continuación se trata de 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 % en peso de anhídrido de ácido ftálico, con un índice de acidez de 30 que se ha obtenido por calentamiento durante 10 horas a 210°C. Bajo adición de un 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 polietileno B se empleó un copolímero de etileno/acrilato de etilo con un 18 % en peso de contenido en acrilato de etilo y un índice de fusión de 6 (g/10 min.), medido según DIN 53 735 a 190°C y 2,10 kp. El polietileno C es un copolímero de etileno/n-butylacrilato con un contenido en acrilato de buti-

lo de un 16 % en peso y un índice de fusión de 2 (g/10 min.), medido a 190°C/2,16 kp de carga.

5 El polietileno D es un terpolímero de etileno/acrilato de butilo/ácido acrílico con un contenido en acrilato de butilo de un 15 % en peso, un contenido en ácido acrílico de un 2 % en peso y un índice de fusión de 8 (g/10 min.), medido a 190°C/2,16 kp de carga.

10 El polietileno E es un copolímero de etileno/acetato de vinilo con un contenido en acetato de vinilo de un 8,5 % en peso y un índice de fusión de 5 (g/10 min.), medido a 190°C/2,16 kp de carga.

15 En "Paraplex P 340" se trata de una resina de poliéster insaturada de la firma Rohm u. Haas, Philadelphia, que contiene restos de ácido maléico y restos de propilenglicol (solución al 65 % en estireno). Índice de acidez 20; índice OH: 34; viscosidad de la solución al 65 % en estireno: unos 1000 cP, medido según DIN 53 015 a 25°C.

20 En "Paraplex 681" se trata de un metacrilato de polimetilo (solución al 30 % en estireno) de la firma Rohm u. Haas, Philadelphia con el índice de acidez: 7.

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

25 En el "Paraplex P 713" se trata de un poliestireno reducidamente modificado (solución al 30 % en estireno) de la firma Rohm and Haas, Philadelphia.

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

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 dipropilenglicol. Índice de acidez: 30; índice OH: 46.

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

Ejemplo 1 (ensayo comparativo)

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

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

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

Ejemplo 2 (ensayo comparativo)

30 De una resina de poliéster endurecible, pobre en merma, usual en el mercado, se preparó según el ejemplo 1 una este-

ra 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 mediante un agitador rápido y después se hubieron de elaborar ulteriormente muy rápidamente, ya que la emulsión formada comenzaba a desmezclarse después de unos 10 minutos. Después de 8 días de tiempo de maduración presentaba la estera de resina 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 de 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 hubo de seguir elaborando muy rápidamente, ya que comenzaba a desmezclarse después de unos 15 minutos. Después de 7 días de período de maduración tenía la estera de resina una superficie pegajosa. La lámina de polietileno sólo se podía retirar con dificultad, se rompía fácilmente y se hilachaba.

Ejemplo 4 (ensayo comparativo)

Con ayuda de una resina de poliéster endurecible, pobre en merma, usual en el mercado, se preparó según el ejemplo 1 una estera de resina de color marrón oscuro. En lugar de la solución de resina de poliéster A se empleó una mezcla de 50 partes de 7105 y 50 partes 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 preparada de ellos presentaba después de 7 días de maduración una superficie pegajosa e hilachable. La lámina de polietileno se podía retirar sólo con mucha dificultad y se rompía fácilmente.

Ejemplo 5

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

Solución de resina de poliéster A	60 partes en peso
Polietileno B	12 partes en peso
Agente de dispersión: copolímero de etileno/acetato de vinilo con un 70 % en peso de contenido en acetato de vinilo, viscosidad Mooney 40	2 partes en peso
Estireno	28 partes en peso
Hidroquinona	0,0142 partes en peso

La dispersión se preparó agitando durante 4 horas a 90°C y enfriando lentamente bajo agitación. Después de un período de reposo de 24 horas se habían descremado menos de un 5 % de la dispersión. La viscosidad de la dispersión ascendió a 830 m.Pa.s. Según el ejemplo 1 se preparó de ella una estera de resina teñida de marrón oscuro donde en lugar de 100 partes en peso de solución de resina de poliéster A se emplearon 100 partes en peso de la mezcla arriba mencionada. Después de 7 días de tiempo de maduración presentaba la estera de resina una superficie absolutamente seca, libre de pegajosidad. La lámina de polietileno se podía retirar con extraordinaria facilidad.

Ejemplo 6

Según el procedimiento descrito en el ejemplo 5 y la receta allí indicada se preparó una resina endurecible con poca merma que como aditivo reductor de la merma contenía el polietileno C. La dispersión formada tenía una viscosidad de 730 m.Pa.s. y después de 24 horas había descremado menos de un 5 %. Según el ejemplo 1 se preparó de ella una estera de resina teñida de marrón oscuro, que en lugar de la solución de poliéster A contenía 100 partes en peso de la mezcla arriba descrita. Después de un período de maduración de 7 días presentaba la estera de resina una superficie absolutamente seca, libre de pegajosidad. La lámina de polietileno se podía retirar con extraordinaria facilidad.

Ejemplo 7

Según el procedimiento descrito en el ejemplo 5 y la receta allí indicada se preparó una resina endurecible con poca merma que como aditivo reductor de la merma contenía el polietileno D. La dispersión formada tenía una viscosidad de 980 m.Pa.s. Después de 24 horas se habían descremado menos de un 5 % de la dispersión. Según el ejemplo 1 se preparó de ella una estera de resina teñida de marrón oscuro, que en lugar de la solución de resina de poliéster A contenía 100 partes en peso de la mezcla arriba indicada. Después de un período de maduración de 7 días tenía la estera de resina una superficie absolutamente seca y libre de pegajosidad, la lámina de polietileno se podía retirar con mucha facilidad.

Ejemplo 8

Según el procedimiento descrito en el ejemplo 5 y la receta allí indicada se preparó una resina endurecible pobre en merma que como aditivo reductor de la merma contenía 6 partes

en peso del polietileno B y 6 partes en peso del polietileno E. La dispersión formada tenía una viscosidad de 520 m.Pa.s. y después de 24 horas había descremado menos de un 5 %. Según el ejemplo 1 se preparó de ella una estera de resina teñida de marrón oscuro que en lugar de la solución de poliéster A contenía 100 partes en peso de la mezcla arriba descrita. Después de un período de maduración de 7 días tenía la estera de resina una superficie absolutamente seca y libre de pegajosidad, la lámina de polietileno se podía retirar con mucha facilidad.

10 Ejemplo 9

De las esteras de resinas obtenidas según los ejemplos 1-8 se prepararon en herramientas de metal a una temperatura de prensado de 140°C y una fuerza de presión de 80 kp/cm² cajas de ensayo de low-profile con las medidas 150 x 500 x 500 mm, que en el lado interior presentaban nervaduras y levas.

Enjuiciamiento:

Las piezas prensadas de la estera de resina según el ejemplo 1 presentaban una superficie mate áspera, que mostraba una fuerte estructura de las fibras de vidrio, ondas de empuje y líneas de flujo. En el lado liso enfrente de la parte dotada de nervaduras y levas se apreciaban profundos lugares de hundimiento. Las cajas estaban deformadas. El coloreamiento era homogéneamente marrón oscuro. La merma lineal ascendió a un 0,28 %.

Las piezas prensadas de la estera de resina según el ejemplo 2 presentaban, sin embargo, una superficie relativamente lisa, de brillo mate que, sin embargo, estaba muy perturbada por la estructura de las fibras de vidrio. En el lado liso enfrente de la parte dotada de nervaduras y levas se apreciaban ligeros hundimientos. El teñido era absolutamente inhomogéneo,

vetado en forma de mármol con lugares claros y oscuros. También 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 un 0,15 %.

5 Las piezas prensadas de la estera de resina según el ejemplo 3 presentaban una superficie casi impecable, brillante y lisa con sólo reducida estructura de fibras de vidrio que solamente quedaba perturbada por reducidas manchas de encogimiento. En el lado liso enfrente de las partes con nervaduras y levas se apreciaban reducidos lugares de hundimiento. El teñido era casi
10 homogéneo, ligeramente nublado, sin embargo claramente blanqueados en comparación con las piezas prensadas con la estera de resina según el ejemplo 1. La merma lineal ascendió a un 0,09 %.

15 Las piezas prensadas de la estera de resina según el ejemplo 4 presentaban una superficie brillante lisa con estructura de fibras de vidrio que, sin embargo, quedaba perturbada por manchas grandes, borrosas, mates. Donde sobre las piezas prensadas se presentaban manchas quedaba en el molde un revestimiento, que al repetir los prensados se acumulaba cada vez más.
20 En el lado liso se apreciaban enfrente de las nervaduras y las levas unos lugares de hundimiento muy claros. La merma lineal ascendió a un 0,19 %.

25 Las piezas prensadas de la estera de resina según el ejemplo 5 presentaban una superficie impecable, que tampoco en los regruesamientos del material en las partes con nervaduras y levas mostraban lugares de hundimiento. Llamaba la atención el brillo extraordinariamente alto. El teñido era homogéneo y correspondía en su intensidad de color a las piezas prensadas de la estera de resina según el ejemplo 1. Ni en las piezas
30 prensadas ni en el molde se apreciaban revestimientos. La merma lineal

ascendió a un 0,015 %.

Las piezas prensadas de las esteras de resina según el ejemplo 6 y 7 tenían la misma superficie altamente brillante como las piezas prensadas de la estera de resina según el ejemplo 5. También éstas tenían un brillo superficial extraordinariamente alto y ningún lugar de hundimiento en los regruesamientos de material. Eran asimismo homogéneas y estaban teñidas de marrón oscuro. La merma lineal ascendió a un 0 % en las piezas prensadas según el ejemplo 6 y a un 0,012 % en las piezas prensadas según el ejemplo 7. Las piezas prensadas de la estera de resina según el ejemplo 8 presentaban una superficie impecable, altamente brillante. No presentaban lugares de hundimiento en los regruesamientos del material. El teñido de las piezas de prensado era homogéneamente marrón oscuro intenso. La merma lineal ascendió a un 0,025 %.

NOTA .-

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 obtención de dispersiones de resina de poliéster fluibles y bombeables, estables al almacenamiento, endurecibles con poca merma, a partir de un

5 35-59 % en peso de poliésteres insaturados,
40-64 % en peso de monómeros de vinilo copolimerizables,
1-25 % en peso de polímeros de etileno y, en caso dado, hasta un 15 % de agentes de dispersión, caracterizado porque en presencia de agentes de dispersión y a temperaturas entre 50-120°C
10 se prepara una solución de un copolímero de etileno/éster de acrílo en una mezcla de monómeros copolimerizables y el poliéster insaturado bajo los efectos de fuerzas de cizallamiento y esta solución se enfría bajo agitación o vibración.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como polímeros de etileno se emplean copolímeros de etileno/éster de (met)acrilo con un contenido en éster de (met)acrilo de un 0,5 a 40 % en peso, pudiendo hasta un 50 % en peso del copolímero estar sustituido por homopolietileno o por copolímeros de etileno/éster de vinilo.

20 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como éster de ácido (met)acrílico se emplea un éster con hasta 8 átomos de carbono en el componente alcohol.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como agentes de dispersión se emplean copolímeros de etileno-acetato de vinilo con un 60-80 % en peso de acetato de vinilo y una viscosidad Mooney de como mínimo 15.

25 5.- Procedimiento para la obtención de dispersiones de resina de poliéster, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 26 AGO. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GÓMEZ ACEBO Y MUÑOZ
c/a: Filadelfo L. Goeta Fernández

