



ESPAÑA

2 MAR. 1978

10 ES	11 NUMERO 458569	10 A1
22	FECHA DE PRESENTACION 6-MAYO-1977	

CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

458569

90 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
64 TITULO DE LA INVENCION " MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA PIEZA MOLDEADA UNIFORMEMENTE PIGMENTADA "		
71 SOLICITANTE (ES) OWENS-CORNING FIBERGLAS CORPORATION		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Fiberglas Tower - Toledo- Ohio 43659 - Estados Unidos.		
72 INVENTOR (ES) Donald Ralph Stevenson, de nacionalidad estadounidense,		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

CM.-

RESUMEN DE LA INVENCION

1 Esta invención se refiere a una composición de moldeo de pequeña contracción, pigmentable, a base de una resina de poliéster insaturado, termoendurecible, en combinación con partículas de polímero ligeramente reticulado. Las partículas de polímero ligeramente reticulado presentan un tamaño comprendido preferiblemente entre unas 20 y unas 50 micras, y pueden estar seleccionadas entre polímeros de condensación ligeramente reticulados y polímeros de adición ligeramente reticulados. En un aspecto preferido de la invención, las partículas de polímero ligeramente reticulado contienen cantidades minoritarias de grupos reactivos colgantes seleccionados entre grupos amino y oxirano para producir una mezcla de resina de moldeo de pequeña contracción, estabilizada, en un solo envase. Las composiciones de moldeo de pequeña contracción pigmentables son dispersiones estabilizadas que contienen pigmentos dispersados en su seno junto con el polímero de poliéster termoendurecible, monómero y partículas de polímero ligeramente reticulado así como cargas para formar una composición de moldeo pigmentable, de pequeña contracción, que cura formando una pieza moldeada de perfil bajo, uniformemente pigmentada.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

25 Los polímeros de poliéster insaturado mezclados con monómeros vinílicos como estireno son resinas de moldeo muy conocidas que pueden ser curadas a la temperatura ambiente o bajo la acción del calor y/o de la presión para formar una pieza moldeada de plástico termoendurecible. Estas resinas de moldeo frecuentemente contienen cargas inertes, fibras de vidrio, copos de vidrio, talcos y similares para conseguir

30

1 mayor resistencia al impacto, mayor resistencia a la fle-
xión y rigidez en las piezas moldeadas. Sin embargo, las re-
sinas plásticas termoendurecibles más convencionales experi-
5 mentan característicamente una contracción de alrededor del
8 al 10 % en volumen y se deforman durante el proceso de
moldeo, a consecuencia de cuya contracción estas resinas de
moldeo convencionales son poco satisfactorias a pesar de las
muchas características favorables inherentes a las composi-
10 ciones de moldeo de poliéster. Para conseguir la caracterís-
tica de pequeña contracción, se han sugerido varios sistemas
de resinas de pequeña contracción entre los que se encuentran
fundamentalmente una resina de poliéster termoendurecible,
una resina termoplástica y un monómero insaturado reactivo
mezclados junto con diversos materiales de carga. Los siste-
15 mas de resina de pequeña contracción convencionales son sis-
temas de un solo componente y de dos componentes. Una compo-
sición de moldeo de pequeña contracción especialmente inte-
resante es la descrita en la patente estadounidense número
3.883.612, que proporciona una emulsión estabilizada que
20 contiene una resina de poliéster modificado con dicitlopent-
tadieno entremezclada con un polímero termoplástico que con-
tiene una función ácida para formar una mezcla uniforme en
emulsión.

25 Aunque los sistemas de resina conocidos producen
piezas moldeadas no pigmentadas de perfil bajo interesantes,
estos sistemas de resina son difíciles de pigmentar y pre-
sentan tendencia a producir faltas de uniformidad en la pig-
mentación y coloraciones inconsistentes tales como vetas,
moteados y colores claros, debidos a las características de
30 moldeo del sistema de resina.

1 En consecuencia, se ha encontrado que puede producirse
un sistema de resina de poliéster de pequeña contracción,
pigmentable, sustancialmente mejorado, mediante la prepara-
ción de un sistema de resina de moldeo termoendurecible que
5 contiene partículas de polímero ligeramente reticulado.

COMPENDIO DE LA INVENCION

De acuerdo con esta invención, se proporciona una
composición de moldeo de pequeña contracción, pigmentada,
de un solo componente, constituida por una dispersión estabi-
10 lizada de un polímero de poliéster etilénicamente insatura-
do, un monómero vinílico reactivo y partículas de polímero
ligeramente reticulado. Las partículas de polímero ligeramen-
te reticulado tienen un tamaño comprendido entre 15 y 100 mi-
cras aproximadamente y una densidad de reticulación entre
15 0,005 y 2 equivalentes aproximadamente por kg de polímero.
Un aspecto preferido son las partículas de polímero que con-
tienen en peso entre 0,02 % y 5 % aproximadamente de amina
(N) o entre 0,2 % y 15 % aproximadamente de oxirano (-CH-CH₂)

20 para producir un sistema estabilizado de un solo componente,
formado por una dispersión estabilizada uniforme que evita la
separación de capas durante tiempos prolongados de reposo.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

25 Los sistemas de resina de moldeo de pequeña contrac-
ción de esta invención comprenden tres componentes principa-
les, a saber: partículas de un polímero ligeramente reticula-
do; un polímero de poliéster insaturado y un monómero (habi-
tualmente estireno). Las composiciones de pequeña contracción
30 contienen cargas, espesantes y otros aditivos además de los
pigmentos.

1 De acuerdo con esta invención, las partículas de
polímero preformadas son partículas de un polímero reactivo
ligeramente reticulado, con un tamaño medio de partícula en-
tre 15 y 100 micras aproximadamente y preferiblemente entre
5 20 y 50 micras. El tamaño de partícula del polímero reacti-
vo ligeramente reticulado parece controlar eficazmente los
huecos en la pieza moldeada, donde los huecos con un tama-
ño inferior a unos 20.000 Å aparentemente producen una dis-
persión indeseable de la luz y por consiguiente un efecto
10 de moteado y veteado en la pieza moldeada. Además del efec-
to dispersante de la luz, las partículas de polímero prefor-
madas de un tamaño inferior a unas 15 micras producen una
mayor viscosidad de la composición de moldeo de resina de
poliéster, mientras que por encima de unas 100 micras, apa-
15 rece una porosidad superficial indeseable en la pieza mol-
deada. Las partículas de polímero ligeramente reticulado
presentan en general una densidad de reticulación compren-
dida aproximadamente entre 0,005 y 2,0 y preferiblemente en-
tre 0,01 y 1,0, según el polímero de que se trate, como re-
20 sultará evidente más adelante.

De acuerdo con un aspecto de esta invención, las
partículas de polímero preformadas pueden ser polímeros linea-
les ligeramente reticulados constituidos por monómeros etilé-
nicamente insaturados copolimerizados por adición a través
25 del doble enlace y reticulados por cantidades pequeñas de mo-
nómero difuncional o multifuncional. El tamaño medio de par-
tícula del polímero reticulado es como mínimo alrededor de
15 micras, preferiblemente entre 15 y 100 micras aproximada-
mente y todavía mejor alrededor de 20 a 50 micras. El tamaño
30 de partícula del polímero ligeramente reticulado parece con-

1 trolar eficazmente los huecos en la pieza moldeada, donde
unos huecos de un tamaño inferior a unos 20.000 Å aparentemente
5 producen una dispersión indeseable de la luz con el
consiguiente moteado y veteado de la pieza moldeada. Las par-
tículas de polímero ligeramente reticulado presentan una
densidad de reticulación comprendida aproximadamente entre
0,005 equivalentes de centros reticulantes por kg de políme-
ro y hasta unos 2,0 equivalentes de centros reticulantes por
kg de polímero. Un mayor grado de reticulación mejora la
10 pigmentación pero aumenta la contracción. El grado de reti-
culación preferido está comprendido aproximadamente entre
0,01 y 1,0 equivalentes de centros reticulantes por kg de
polímero. La densidad de reticulación se determina calculan-
do primero los equivalentes de centros reticulantes en un
15 monómero con una funcionalidad reactiva de 2 como mínimo pa-
ra la reticulación de monómeros vinílicos. El divinilbence-
no, por ejemplo, presenta una funcionalidad de insaturación
etilénica igual a 2 y 1 centro reticulante ya que el otro
doble enlace se considera copolimerizado en la cadena poli-
20 mérica. Por definición, la densidad de reticulación del po-
límero es el número de equivalentes de centros reticulantes
en un mol de monómero multifuncional por kg de polímero. Un
polímero que contenga 10 g de divinilbenceno copolimerizado
con 990 g de monómero monofuncional (estireno), por ejemplo,
25 contiene 10/130 centros reticulantes o una densidad de re-
ticulación de 0,0769 equivalentes de centros reticulantes
por kg de polímero. Calculado en porcentaje en peso, las par-
tículas de polímero generalmente contienen entre 0,1 y 10 %
de monómeros reticulantes y más, según el peso molecular del
30 monómero reticulante.

1 Las partículas de polímero ligeramente reticulado
se producen por polimerización por adición a través de la
insaturación etilénica de los monómeros insaturados monofun-
5 cionales. Los componentes monoméricos monofuncionales son
uno o más monómeros etilénicamente insaturados tales como
butadieno, estireno, acetato de vinilo, viniltolueno, clo-
ruro de vinilo, cloroestireno, acrilato de hidroxietilo,
acrilamida, acrilonitrilo y ésteres alquílicos inferiores de
10 ácido acrílico y metacrílico, cuyos radicales alquilo con-
tienen de 1 a 6 átomos de carbono, tales como metacrilato de
metilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo y poliéter-acri-
lato. Pueden introducirse grupos ácidos en las partículas
de polímero mediante la inclusión de ácidos carboxílicos ali-
15 fáticos insaturados, con reactividad suficiente en el doble
enlace para reaccionar con otros monómeros insaturados y for-
mar un copolímero o partículas de polímero ligeramente reti-
culado. Los ácidos carboxílicos insaturados preferidos son
los ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos alifáticos, de
20 3 a 12 átomos de carbono como, por ejemplo, ácidos monocarbo-
xílicos como ácido acrílico, metacrílico y cinámico y ácidos
dicarboxílicos como ácido itacónico, maleico y fumárico. El
índice de acidez de las partículas de polímero ligeramente
reticulado puede estar comprendido entre 0 y 40 aproximada-
mente.

25 Los monómeros vinílicos reticulantes difuncionales
adecuados son, por ejemplo, el ftalato de dialilo, divinil-
benceno, éter divinílico, diacrilato de neopentilglicol, fe-
nilfosfonato de dialilo, dialilisopropilideno y diacrilato
de 1,6-hexano y diacrilatos similares así como otros monóme-
30 ros vinílicos difuncionales con insaturación etilénica difun-

1 cional reactiva, capaz de reticular a otros monómeros viní-
licos etilénicamente insaturados. Además, los monómeros insa-
turados reticulantes pueden contener, por ejemplo, un políme-
5 ro etilénicamente insaturado, multifuncional, tal como un
prepolímero de poliéster etilénicamente insaturado que pue-
da reticular eficazmente al estireno, polimerizándolo a po-
liestireno. El cianuro de trialilo y otros triacrilatos son
monómeros trifuncionales que contienen 2 centros reticulantes
10 por mol de monómero multifuncional.

De acuerdo con otro aspecto de esta invención, las
partículas de polímero pueden ser polímeros de condensación
lineales, esencialmente ligeramente reticulados, tales como
polímeros de poliéster con cantidades minoritarias de insatu-
15 ración etilénica que pueden estar reticulados por un monóme-
ro vinílico etilénicamente insaturado. El tamaño medio de
partícula del polímero de condensación ligeramente reticula-
do está comprendido aproximadamente entre 15 y 100 micras y
preferiblemente entre unas 20 y unas 50 micras, lo que pare-
ce controlar eficazmente los huecos en la pieza moldeada y
20 evitar la dispersión indeseable de la luz y el consiguiente
moteado y veteado de la pieza moldeada. Las partículas de po-
límero de condensación ligeramente reticulado presentan una
densidad de reticulación comprendida aproximadamente entre
0,0073 equivalentes de centros reticulantes por kg de polí-
25 mero y hasta 1,2 equivalentes de centros reticulantes por kg
de polímero. Aumentando el grado de reticulación mejora la
pigmentación pero aumenta la contracción. El grado de reticu-
lación preferido en las partículas de polímero de condensa-
ción está comprendido aproximadamente entre 0,14 y 0,58 equi-
30 valentes de centros reticulantes por kg de polímero.

1 La densidad de reticulación de las partículas de po-
límico de condensación se determina estableciendo primero
una ecuación entre los dobles enlaces etilénicamente insatu-
5 rados disponibles en el polímico, tal como un esqueleto de
poliéster, y la disponibilidad de dobles enlaces etilénica-
mente insaturados en el monómero reticulante, donde un equi-
valente de doble enlace en el monómero reticula a un doble
enlace en el esqueleto polimérico de poliéster. El número
10 de centros reticulantes en las partículas de poliéster fina-
les está sustancialmente limitado al menor del número de
equivalentes de dobles enlaces en el esqueleto polimérico
de poliéster o número de equivalentes de dobles enlaces en
el monómero reticulante. Así, un polímico de poliéster que
15 contenga 0,3 equivalentes de dobles enlaces disponibles pa-
ra la reticulación con 0,25 equivalentes de dobles enlaces
en el monómero produce un kg de poliéster ligeramente reti-
culado con una densidad de reticulación de 0,25 centros re-
ticulantes por kg de polímico. Análogamente, un polímico de
20 poliéster con 0,3 equivalentes de dobles enlaces disponibles
para la reticulación con 0,35 equivalentes de dobles enla-
ces en el monómero produce un kg de poliéster ligeramente
reticulado con una densidad de reticulación de 0,3 centros
reticulantes por kg de polímico.

25 Análogamente, puede reticularse un exceso de equiva-
lentes de estireno con cantidades minoritarias de polímico
de poliéster insaturado reticulante. Preferiblemente, la
insaturación equivalente en el polímico de poliéster es si-
milar al número de equivalentes de dobles enlaces insatura-
dos en el monómero, aunque puede haber presente un exceso
30 considerable de equivalentes de insaturación en el monómero

1 para producir un polímero de poliestireno reticulado con un polímero de poliéster insaturado.

5 Las partículas de polímero de condensación ligeramente reticulado son polímeros pseudotermoplásticos que incluyen los poliuretanos, poliamidas, poliaminas, epóxidos, poliésteres alquídicos, poliéteres, policarbonatos y polímeros de condensación similares y preferiblemente polímeros de poliéster con una densidad de reticulación comprendida aproximadamente entre 0,0073 equivalentes-gramo y 1,2 equivalentes de centros reticulantes por kg de polímero. Las partículas de polímero de poliéster ligeramente reticulado son típicamente productos de esterificación de polioles y ácidos dicarboxílicos, donde el polímero de poliéster contiene cantidades mayoritarias de ácido dicarboxílico saturado y cantidades minoritarias de ácidos dicarboxílicos insaturados. El ácido dicarboxílico saturado (o su forma anhídrida) puede ser, típicamente, por ejemplo, ácido adípico, isoftálico, ortoftálico, tereftálico, sebácico, sórbico y otros ácidos dicarboxílicos similares. De acuerdo con esta invención, el polímero de poliéster ligeramente reticulado contiene cantidades minoritarias de un ácido dicarboxílico α, β -insaturado (o su anhídrido) y puede ser, por ejemplo, ácido maleico, fumárico, mesacónico, itacónico, citracónico, metacrílico dímero y otros ácidos dicarboxílicos α, β -etilénicamente insaturados. Los glicoles típicos que se esterifican con los ácidos dicarboxílicos son, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, butanodiolos y hexanodiolos. Pueden utilizarse cantidades minoritarias de polioles superiores tales como pentaeritritol, trietilenglicol, trimetilolpropano y glicerol, así como éteres polialquilenglicólicos y éteres

10

15

20

25

30

1 hidroxialquílicos.

5 Los ácidos dicarboxílicos insaturados esterificados en el esqueleto del poliéster son adecuados para reticularse con el monómero vinílico etilénicamente insaturado tal como estireno, metilestireno, cloroestireno, viniltolueno, divinilbenceno, acetato de vinilo, ácido acrílico, ácido metacrílico y monómeros insaturados similares.

10 Las partículas preformadas de polímero ligeramente reticulado, dispersadas en la solución de resina termoendurecible aparentemente pueden absorber el monómero del sistema de resina de pequeña contracción y al mismo tiempo no se disuelven en el monómero estirénico de la resina. Las partículas preformadas de polímero ligeramente reticulado presentan un grado de reticulación suficiente para evitar su disolución pero no tan elevado que resistan por completo al hinchamiento. Por lo tanto, las partículas preformadas de polímero ligeramente reticulado no son termoplásticas sino más bien pseudotermoplásticas y mantienen su forma al ser dispersadas en la resina de poliéster aunque se hinchan algo.

15 Las partículas preformadas de polímeros ligeramente reticulado tienen tendencia a hincharse y por lo tanto adquieren una densidad en solución que es aproximadamente igual a la densidad en solución de la resina de poliéster termoendurecible (polímero y monómero). Por consiguiente, las partículas preformadas secas de polímero ligeramente reticulado tienen un peso específico comprendido aproximadamente entre 1,10 y 1,50 y preferiblemente entre 1,25 y 1,35, aunque la densidad en solución de las partículas disminuye algo por absorción de monómero cuando se dispersan en la resina de poliéster. Las partículas de polímero hinchadas aumentan de vo-

20

25

30

1 lumen pero no se solvatan en los monómeros como el estireno, donde las partículas de polímero experimentan un aumento de volumen de 1 a 6 cm de altura cuando se sumergen en estireno dentro de un tubo de ensayo.

5 Todavía puede conseguirse otra mejora adicionando a las partículas preformadas de polímero ligeramente reticulado cantidades minoritarias de grupos amino u oxirano reactivos. Los grupos amino u oxirano reactivos se injertan sobre las partículas preformadas de polímero ligeramente reticulado mediante una reacción in situ, si se disponen en la cadena polimérica dobles enlaces etilénicamente insaturados y después se hace reaccionar con un monómero etilénicamente insaturado que contenga grupos oxirano o un monómero etilénicamente insaturado que contenga grupos amino primarios, secundarios o terciarios. El monómero conteniendo el grupo amino u oxirano se copolimeriza por adición a través de la insaturación etilénica de la cadena polimérica para formar grupos amino u oxirano reactivos sobre la superficie de las partículas de polímero. Por ejemplo, puede copolimerizarse alrededor de 5 %
10 de metacrilato de t-butilaminoetilo, 15 % de acrilato de N,N'-dimetilaminoetilo, 1 % de diacrilato de neopentilglicol o alrededor de 10 % de acrilato de glicidal con el metacrilato de metilo, mediante polimerización en suspensión, para dar
15 partículas preformadas de polímero con un tamaño medio de partícula comprendido entre 15 y 100 micras aproximadamente. Calentando las partículas reactivas de polímero en el sistema de resina de pequeña contracción a unos 90°C durante una hora aproximadamente, se consigue una co-reacción eficaz de las
20 partículas dispersas de polímero con los grupos carboxílicos libres unidos al polímero de poliéster insaturado termoendu-

1 recible, como se verá más adelante.

5 Los monómeros etilénicamente insaturados conteniendo grupos amino adecuados para copolimerizarlos con los polímeros etilénicamente insaturados son, por ejemplo: metacrilato de 2-aminoetilo, *m*-aminoestireno, acrilato de *t*-butilamino etilo, aminometacrilato de *t*-butilo, acrilato de *N,N*-dietilaminoetilo, metacrilato de *N,N*-dietilaminoetilo, alilaminas y divinilaminas. Preferiblemente, las partículas de polímero aminadas contienen aproximadamente entre 0,02 y 5 % en peso de nitrógeno (N). Los monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupos oxirano adecuados para polimerizarlos con los polímeros etilénicamente insaturados son, por ejemplo: metacrilato de glicidilo, éter alilglicidílico y acrilato de glicidilo. El polímero ligeramente reticulado conteniendo oxirano preferido contiene en peso alrededor de 0,2 a 15 % de grupos colgantes oxirano reactivos $(\text{CH}_2-\text{CH}-)$.

15
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$$

20 Las partículas preformadas de polímero ligeramente reticulado que son polímeros de adición o polímeros de condensación de acuerdo con esta invención o que contienen grupos reactivos amino u oxirano de acuerdo con los aspectos preferidos de la invención, pueden ser perlas poliméricas producidas por polimerización en suspensión, donde el catalizador de la polimerización se encuentra en la fase monomérica. En la

25 polimerización en suspensión, se producen gotitas de monómero o de mezclas de monómeros que contienen un iniciador de la polimerización mediante agitación a gran velocidad dentro de un no disolvente (habitualmente agua) que contiene un agente tensoactivo hidrófobo. Cada gotita es polimerizada en masa y

30 el calor exotérmico producido es controlado mediante el agua

1 no disolvente circundante. Un agente suspensor evita que es-
tas gotitas se unan en terrones y con ello regula el tamaño
de partícula. El tamaño de partícula resultante depende del
agente suspensor y de su concentración, de la relación de mo-
5 número a agua, de la velocidad de agitación y de otras varia-
bles del proceso similares. Un agente suspensor adecuado es
una solución acuosa al 0,8 % de hidroxietilcelulosa. Otros
agentes suspensores adecuados son, por ejemplo, carboximetil-
celulosa, ácido poliacrílico, alcohol polivinílico y otros,
10 como se indica en los ejemplos. La polimerización en suspen-
sión está descrita con más detalle en las patentes estadouni-
denses 2.694.700 y 3.488.745 que se incluyen aquí por refe-
rencia. Los tamaños medios de partícula del polímero reticu-
lado preformado pueden determinarse con el microscopio ópti-
15 co. Las partículas preformadas de polímero ligeramente reti-
culado producidas por polimerización en suspensión son des-
pués precipitadas de la solución, filtradas y secadas antes
de utilizarlas en el sistema de pequeña contracción. Aunque
se prefiere la polimerización en suspensión, las partículas
20 de polímero ligeramente reticulado pueden ser producidas por
molienda de los polímeros ligeramente reticulados anteriormen-
te descritos, para obtener un tamaño de partícula de unas 15
a 100 micras.

25 Refiriéndonos ahora al polímero de poliéster termo-
durecible etilénicamente insaturado, los polímeros de poliés-
ter insaturados se obtienen por policondensación de un ácido
dicarboxílico α, β -insaturado con un poliol. Son ejemplos de
ácidos dicarboxílicos α, β -insaturados: ácido maleico, ácido
fumárico, ácido mesacónico, ácido itacónico, ácido citracóni-
30 co; ácido metacrílico dímero y similares, cuyos ácidos dicar-

1 boxílicos pueden reaccionar en forma de anhídrido o de éster
en lugar de hacerlo en forma de ácido. Preferiblemente, el
poliéster termoendurecible contiene solamente ácidos dicar-
boxílicos insaturados pero puede contener además cantidades
5 menores de ácidos dicarboxílicos saturados o de sus anhídri-
dos, hasta aproximadamente un 20 % en moles de ácidos dicar-
boxílicos saturados. Son ejemplos de ácidos dicarboxílicos
saturados que pueden utilizarse en estas proporciones el áci-
do adípico, isoftálico, ortoftálico, tereftálico, sebácico,
10 succínico y similares.

Los polioles comúnmente empleados en la formación de
los polímeros de poliéster termoendurecibles y convencional-
mente esterificados con los ácidos dicarboxílicos son en gene-
ral los glicoles, como etilenglicol, propilenglicol, dietilen-
15 glicol, dipropilenglicol, butanodiol y hexanodiol pero pue-
den ser también polioles superiores como pentaeritritol,
trietilenglicol, trimetilolpropano y glicerol.

También pueden utilizarse éteres polialquilenglicó-
licos y éteres hidroxialquílicos, v.g. 2,2-bis(4- β -hidroxi-
20 alcoxifenil)alcanos y 2,2-bis(hidroxiciclohexil)alcanos y,
para los fines de esta memoria, serán denominados "polioles".
Preferiblemente se incluye el dipropilenglicol y el propilen-
glicol como componente mayoritario del poliol y con frecuen-
cia constituyen la totalidad del poliol para preparar la re-
25 sina de poliéster termoendurecible preferida.

Un poliéster especialmente preferido es el poliéster
modificado con biciclo pentadieno descrito en la patente esta-
dounidense 3.883.612 asignada a los autores de esta invención,
30 que se incluye aquí por referencia. El polímero de poliéster
insaturado terminado en dicitlopentadieno está constituido

1 preferiblemente por un copolímero de glicol, un ácido dicarboxílico insaturado y alrededor de 0,1 a 0,4 moles de biciclo-
5 pentadieno por mol de ácido dicarboxílico insaturado. El poliéster termoendurecible preferido se obtiene cuando el diciticlo-
10 pentadieno se esterifica preferentemente con el ácido dicarboxílico insaturado reduciendo al mínimo la eterificación con los grupos hidroxilo. A temperaturas de unos 308°F (153°C), la eterificación del diciticlo-
15 pentadieno con los grupos hidroxilo es una reacción que compete con la esterificación del diciticlo-
20 pentadieno con los grupos carboxilo. Por lo tanto, es preferible hacer reaccionar solamente una parte de la carga de glicol con un gran exceso molar del ácido dicarboxílico insaturado para formar primero fundamen-
25 talmente un polímero parcial de ácido dibásico-glicol terminado en ácido. A continuación el polímero parcial terminado en ácido se hace reaccionar con diciticlo-
30 pentadieno para formar un prepolímero de poliéster esterificado con diciticlo-
pentadieno. En la práctica, el poliéster terminado en diciticlo-
pentadieno preferido se prepara cargando primero en el reactor dos equivalentes molares de ácido dicarboxílico insaturado por equivalente molar de glicol. Después la mezcla de glicol y ácido dicarboxílico se calienta y se hace reaccionar a unas temperaturas de esterificación de aproximadamente 290-310°F (143-154°C) hasta que prácticamente la totalidad del glicol se ha esterificado con el exceso molar de ácidos dibásicos insaturados. El grado de terminación de la esterificación del glicol puede ser medido por el índice de acidez de las sustancias reaccionantes que se vuelve esencialmente constante, indicando así que no queda ningún grupo hidroxilo adicional para la esterificación. A continuación,

1 se agrega al reactor el dicitlopentadieno y se hace reaccio-
nar con el polímero parcial de ácido dicarboxílico-glicol,
a temperaturas inferiores a 320°F (160°C) y preferiblemente
5 a una temperatura de reacción comprendida entre unos 290 y
310°F (143 y 154°C). Después de haber cargado completamente
el dicitlopentadieno en el reactor, la mezcla reaccionante
se mantiene a unos 308°F (153°C) hasta que el índice de aci-
dez de las sustancias reaccionantes se vuelve esencialmente
10 constante, con lo que el dicitlopentadieno es preferentemen-
te esterificado con los grupos ácidos terminales disponibles
en el polímero parcial. A continuación, puede agregarse al
reactor el resto de la carga de glicol y después se prosigue
la reacción a temperaturas de unos 390°F (199°C) para comple-
15 tar la formación del polímero de poliéster terminado en di-
ciclopentadieno.

Los monómeros etilénicamente insaturados son monóme-
ros vinílicos copolimerizables con los polímeros de poliés-
ter insaturados y se utilizan para dispersar o disolver al
polímero de poliéster termoendurecible insaturado de esta
20 invención y formar una mezcla de resina de poliéster insatu-
rada. Los monómeros vinílicos son muy conocidos e incluyen,
por ejemplo, estireno, metilestireno, cloroestireno, vinil-
tolueno, divinilbenceno, acetato de vinilo, ácido acrílico,
25 ácido metacrílico, ésteres alquílicos inferiores de los áci-
dos acrílico y metacrílico, ésteres vinílicos, éteres viní-
licos, vinilamidas, ftalato de dialilo y monómeros insatura-
dos similares y mezclas de los mismos. Por razones de efica-
cia y economía, los monómeros vinílicos más preferidos en la
30 formación de la resina de moldeo de perfil bajo de esta in-
vención son el estireno y el viniltolueno.

1 La anterior emulsión de resina estabilizada está
constituída convenientemente por una mezcla de alrededor del
25 % en peso como mínimo del polímero de poliéster termoendu-
recible, alrededor de 5 a 25 % en peso de partículas de polí-
5 mero ligeramente reticulado y alrededor de 30 a 70 % en peso
de estireno u otro monómero etilénicamente insaturado. Los
límites preferidos son de 8 a 20 % de partículas de polímero
ligeramente reticulado, 40 a 55 % de monómero y 35 a 45 % de
10 polímero de poliéster insaturado. Las relaciones de poliéster
termoendurecible insaturado, monómero y partículas de polí-
mero ligeramente reticulado pueden ser modificadas dentro de
los límites de esta invención para obtener un sistema en dis-
persión uniforme y estabilizada, de un solo componente, espe-
cialmente adecuado para piezas moldeadas pigmentadas de pe-
15 queña contracción.

 La composición de moldeo de pequeña contracción de
esta invención puede ser eficazmente pigmentada dispersando
partículas de pigmentos convencionales en la composición de
resina de pequeña contracción mediante una mezcladora Cowles
20 o una mezcladora a gran velocidad semejante. Como pigmentos
opacificadores adecuados que pueden utilizarse podemos citar,
por ejemplo, el dióxido de titanio, litopón, sulfuro de cinc,
titanato de plomo, óxido de antimonio, óxido de circonio,
titanato cálcico, plomo blanco, titanato bórico, óxido de
25 cinc y óxido de cinc emplomado. Entre los pigmentos colorantes
podemos citar, por ejemplo, el óxido amarillo de ferrita, el
óxido férrico, el óxido de hierro pardo, el óxido de hierro
tostado, siena cruda, siena quemada, verde de óxido de cromo,
azul de cobre-ftalonitrilo, verde de ftalocianina, azul mari-
30 no, negro de humo, negro de lámpara, rojo de toluidina, rojo

1 de paracloro, rojos y amarillos de cadmio, así como pigmentos orgánicos como azules y verdes de ftaloorganamina.

5 La composición de resina de moldeo de pequeña contracción de esta invención es adecuada para mezclar con aditivos conocidos como espesantes químicos, que se mezclan físicamente con los polímeros de poliéster termoendurecibles insaturados, el monómero etilénicamente insaturado y las partículas de polímero. Los espesantes químicos generalmente son óxidos, hidróxidos y alcóxidos de los metales del Grupo II. Se prefieren los óxidos e hidróxidos alcalino-térreos. Por razones de eficacia y economía, el óxido cálcico y el óxido magnésico, o sus respectivos hidróxidos, son los más frecuentemente empleados en las composiciones de moldeo de pequeña contracción.

15 Frecuentemente se incorporan catalizadores y promotores en pequeñas cantidades a las resinas de poliéster termoendurecibles que contienen un monómero etilénicamente insaturado, para curar o reticular el poliéster insaturado con el monómero. Estos catalizadores y promotores son muy conocidos y pueden ser utilizados análogamente en esta invención para curar el polímero de poliéster termoendurecible y el monómero mezclados con las partículas de polímero ligeramente reticuladas. Son catalizadores típicos, por ejemplo, los peróxidos y perácidos orgánicos tales como perbenzoato de t-butilo, peroctoato de t-butilo, peróxido de benzofilo y similares. Como ejemplos de promotores convencionales podemos citar el octoato de cobalto, naftenato de cobalto y las aminas como la dietilanilina. Las cantidades de catalizadores y promotores pueden variar con el proceso de moldeo y también con el nivel y los tipos de inhibidores utilizados, de forma co-

1 nocida. Pueden agregarse fibras y cargas a la formulación de una composición de moldeo adecuada, por ejemplo fibras de vidrio, fibras cortadas, carbonato cálcico, caolín, asbesto, greda, talco, esferas de cerámica, cuarzo y similares.

5 Los siguientes ejemplos ilustran las realizaciones preferidas de esta invención pero no se pretende que limiten su alcance. Los Ejemplos 1 a 9, ambos inclusive, se refieren a polímeros de adición para las partículas de polímero reticulado. Los Ejemplos 11 a 13 ilustran los polímeros de condensación y los Ejemplos 14 y 15 ilustran las partículas de polímero con grupos amino u oxirano.

EJEMPLO 1

15 En un calderín acañalado de resina, de 3 litros de capacidad, provisto de entrada de nitrógeno, termómetro, agitador de paletas y refrigerante, se introducen 1000 g de una solución acuosa al 0,8 % de hidroxietilcelulosa. Después de hacer borbotear hidrógeno a través de la solución durante 15 minutos, se añade a la fase acuosa, fuertemente agitada, una solución de 198 g de metacrilato de metilo, 2 g de diacrilato de neopentilglicol y 1,5 g de 2,2'-azo-bis-isobutironitrilo y se calienta a 80°C. Se produce una reacción exotérmica al cabo de unos 20 a 30 minutos que se controla por adición de agua fría a través del refrigerante. Después se reduce la velocidad de agitación y al cabo de una hora aproximadamente a 80°C, se enfría la suspensión. Se agrega a la suspensión un exceso de metanol y esta mezcla se filtra, se lava con metanol y se seca en una estufa de vacío a 80°C. El rendimiento es casi cuantitativo. El tamaño medio de partícula es de 70-100 micras y las partículas de polímero presentan una densidad de reticulación de 0,0543 equivalentes de centros reticulantes por kg de

20

25

30

1 polímero.

EJEMPLO 2

5 a. Por el método del Ejemplo 1 se preparan varios copolímeros de estireno y metacrilato de metilo, como se indica en la Tabla I. El tamaño medio de partícula oscila entre 20 y 100 micras. La densidad de reticulación oscila aproximadamente entre 0,0054 y 1,15 equivalentes de centros reticulantes por kg de polímero. Se obtienen mejores resultados con una densidad de reticulación de 0,016 a 0,38 equivalentes de centros reticulantes por kg de polímero cuando se mezcla en un sistema de resina de poliéster pigmentado de pequeña contracción.

10 b. En un matraz de resina acanalado de 3 litros, que contiene 1000 g de una solución acuosa al 0,8 % de hidroxietilcelulosa, se obtiene un polímero de acetato de vinilo en partículas. La solución se agita fuertemente durante la adición de una solución formada por 98 g de acetato de vinilo, 2 g de isocianurato de trialilo y 1 g de peroxicarbonato de isopropilo. Se eleva la temperatura a 50°C y se mantiene a ese nivel. Al cabo de 30 minutos, se produce una reacción exotérmica subiendo la temperatura a unos 65°C y manteniéndola en ese nivel durante 4 horas. Se enfría la mezcla y las partículas en suspensión se dejan sedimentar. Se decanta el agua y el producto se filtra a vacío y se seca para dar unos tamaños de partícula comprendidos entre 15 y 60 micras, con un tamaño medio de partícula entre 30 y 40 micras aproximadamente. Siguiendo este procedimiento se obtienen varios polímeros de acetato de vinilo indicados en la Tabla I, con un tamaño medio de partícula de 20 a 50 micras aproximadamente. La densidad de reticulación oscila en-

1 tre 0,01 y 2,0 equivalentes de centros de reticulación por
 kg de polímero, aproximadamente. Se obtienen mejores resul-
 5 tados con una densidad de reticulación de 0,05 a 1,0 equiva-
 lentes de centros de reticulación por kg de polímero cuando
 se formula en un sistema de resina de poliéster pigmentada
 de pequeña contracción.

TABLA I

	<u>Polímeros en suspensión</u>	<u>Equivalentes miliares por kg de polímero</u>	<u>Tamaño medio de partícula</u>	<u>Índice de acidez</u>
10	a) 99 partes de metacrilato de metilo 1 parte de diacrilato de neopen- tilglicol	0,0543	60-100	0
	b) 99 partes de estireno 1 parte de diacrilato de neopen- tilglicol	0,0543	80-100	0
15	c) 49,5 partes de estireno 49,5 partes de metacrilato de metilo 1,0 partes de diacrilato de neo- pentilglicol	0,0543	70-100	0
20	d) 48,5 partes de estireno 48,5 partes de metacrilato de metilo 2,0 partes de ácido cinámico 1,0 partes de diacrilato de neo- pentilglicol	0,0543	60-70	7,56
25	e) 95,0 partes de metacrilato de metilo 4,5 partes de ácido cinámico 0,5 partes de diacrilato de neo- pentilglicol	0,0543	50-60	17,00
30	f) 98 partes de acetato de vinilo 2 partes de isocianurato de trialilo	0,1988	30-50	0

1

TABLA I (continuación)

	<u>Polímeros en suspensión</u>	<u>Equivalentes molares por kg de polí- mero</u>	<u>Tamaño medio de partícula</u>	<u>Índice de acidez</u>
5	g) 97 partes de acetato de vinilo 3 partes de isocianurato de trialilo	0,298	50-60	0
	h) 95 partes de acetato de vinilo 3 partes de poliéster acrílico terminal 2 partes de isocianurato de trialilo	0,1988	80-100	0
10	i) 49,5 partes de metacrilato de metilo 49,5 partes de cloroestireno 1,0 partes de diacrilato de neopentilglicol	0,0543	60-80	0
15	j) 91 partes de metacrilato de metilo 8 partes de acrilato de hidro- xi-etilo 1 partes de diacrilato de neo- pentilglicol	0,0543	50-70	0
20	k) 91,6 partes de metacrilato de metilo 7,4 partes de acrilonitrilo 1,0 partes de diacrilato de neo- pentilglicol	0,0543	40-60	0
25	l) 97 partes de metacrilato de me- tilo 3 partes de diacrilato de 1,6- hexanodiol	0,1326	70-90	0
	m) 99,5 partes de metacrilato de metilo 0,5 partes de diacrilato de 1,6- hexanodiol	0,0221	70-90	0
30	n) 39 partes de metacrilato de me- tilo	0,0543	40-60	0

1

TABLA I (continuación)

	<u>Polímeros en suspensión</u>	<u>Equivalentes molaes por kg de polímero</u>	<u>Tamaño me dio de par tícula</u>	<u>Indice de acidez</u>
5	60 partes de acrilato de metilo 1 parte de diacrilato de neopentilglicol			
	o) 60 partes de metacrilato de metilo	0,0543	40-60	0
10	39 partes de acrilato de metilo 1 parte de diacrilato de neopentilglicol			
	p) 93 partes de acetato de vinilo 5 partes de maleato de alilo 2 partes de isocianurato de trialilo	0,519	80-100	17,9
15	q) 51 partes de metacrilato de metilo 48 partes de cloruro de vinilideno 1 parte de diacrilato de neopentilglicol	0,0543	80-100	0
20	r) 94 partes de estireno 5 partes de ácido cinámico 1 parte de divinilbenceno	0,0769	30-50	18,9
25	s) 96 partes de metacrilato de metilo 4 partes de diacrilato de neopentilglicol	0,2172	50-70	0
	t) 96 partes de acetato de vinilo 3 partes de maleato de alilo 1 parte de isocianurato de trialilo	0,2917	70-90	10,76
30	u) 95,5 partes de acetato de vinilo	0,3591	30-40	8,97

1

TABLA I (continuación)

<u>Polímeros en suspensión</u>	<u>Equivalen- tes molares por kg de polímero</u>	<u>Tamaño me- dio de partícula</u>	<u>Índice de acidez</u>
2,5 partes de maleato de alilo			
2,0 partes de isocianurato de trialilo			
v) 66,0 partes de acetato de vinilo	0,2359	90-110	11,66
30,0 partes de metacrilato de metilo			
1,5 partes de ácido acrílico			
2,0 partes de isocianurato de trialilo			
0,5 partes de diacrilato de neopentilglicol			

5

10

15

EJEMPLO 3

Se sintetiza un polímero de poliéster modificado con di-
ciclopentadieno a partir de las siguientes materias primas:

9,9 moles de propilenglicol (752 g)

2,0 moles de diciticlopentadieno (264 g)

20

10,0 moles de anhídrido maleico (980 g)

La síntesis del polímero se realiza en una vasija de
reacción corriente, adecuada para la obtención discontinua
de poliésteres, provista de agitador, medios de calefacción,
refrigerante y entrada de gas inerte.

25

Primera etapa. La formación de un copolímero parcial
terminado en ácido de éster maleico de propilenglicol se
realiza cargando el anhídrido junto con un 3 % de xileno
(calculado sobre la carga) en la vasija de reacción y calen-
tando en atmósfera de gas inerte a 300°F (149°C) y manteniend
do una temperatura de 300°F (149°C) durante unos 30 minutos

30

1 hasta que el índice de acidez de la mezcla se hace constante. Cuando se llega a un índice de acidez constante de 412 aproximadamente, se inicia la segunda etapa.

5 Segunda etapa. Se prepara un prepolímero agregando 2,0 moles del dicitlopentadieno al copolímero parcial de propileno-maleico a una temperatura de reacción de 308°F (153°C). Los 2,0 moles de dicitlopentadieno se mezclan con 3 % de xileno y se agregan a la vasija de reacción a velocidad constante y continúa, durante un tiempo de 30 minutos y después se prosigue la reacción hasta que el índice de acidez de la mezcla adquiere un valor constante de 276 aproximadamente.

10 Tercera etapa. Se prepara un poliéster terminado en dicitlopentadieno agregando los 4,9 moles restantes de propilenglicol al prepolímero anterior contenido en la vasija de reacción, junto con 0,3 g de hidroquinona. La temperatura de la mezcla se eleva gradualmente hasta unos 390°F (199°C) y se continúa tratando hasta que se llega a un índice de acidez de 30. Una muestra de ensayo de 7 partes de la resina mezclada con 3 partes de estireno da una viscosidad de 3600 cps a 77°F (25,0°C). Se añaden 0,5 g de hidroquinona al polímero y después se diluye con estireno para dar una resina de poliéster modificada con dicitlopentadieno que presenta una relación de 70 partes en peso de polímero de poliéster modificado con dicitlopentadieno y 30 partes en peso de estireno monómero. A continuación, se agrega alrededor de 1 g de ionol y la resina se descarga a un tanque de almacenamiento.

25 EJEMPLO 4

30 La composición de resina del Ejemplo 3 se mezcla a la temperatura ambiente con las partículas de polímero del Ejemplo 1, cargando en una vasija mezcladora para llegar a la si

1 guiente composición final:

15 partes en peso de partículas de polímero del Ejemplo 1

5 40 partes en peso de polímero de poliéster (sólidos) del Ejemplo 3

45 partes en peso de estireno.

10 La mezcla se agita suavemente para formar una dispersión de resina estabilizada uniforme. La resina resultante tiene una viscosidad de 1600 centipoises, un peso por galón de 9,9, un tiempo de gelificación SPI de 9 minutos, un tiempo de reacción SPI de 12 minutos y un máximo exotérmico SPI de 395°F (201,1°C) con un punto de ebullición al 1 % de 180°F (82,2°C).

EJEMPLO 5

15 Se prepara una mezcla de moldeo combinando en una amasadora Baker-Perkins los siguientes materiales (partes en pesó):

carbonato cálcico	53,0
estearato de cinc	1,5
20 composición de resina de moldeo del Ejemplo 4	27,0
perbenzoato de t-butilo	0,5
fibras de vidrio de 1/4" (6,1 mm)	20,0
pigmento de óxido de hierro de 325 mallas	2,0
25 hidróxido magnésico	0,5

30 Primero se mezclan en seco en la mezcladora las tres cuartas partes del carbonato cálcico y del estearato de cinc indicados. En la composición de resina de moldeo líquida se agita el perbenzoato de t-butilo catalizador, el pigmento y carbonato cálcico restante y esta mezcla se agrega lentamente

1 sobre el material contenido en la amasadora mientras se con-
tinúa mezclando. Después de que se ha conseguido mojar bien
el carbonato cálcico, se agrega el hidróxido magnésico y
se continúa mezclando durante unos 2 minutos. Se agrega el
5 reforzamiento de fibra de vidrio cortada y se continúa mez-
clando durante unos 2 minutos hasta que el vidrio se ha mo-
jado bien. El periodo de mezcla después de la adición del
vidrio se hace tan corto como sea posible y compatible con
el mojado del vidrio y la uniformidad de la dispersión del
10 vidrio y del espesante, con objeto de no producir una rotura
excesiva de las fibras de vidrio en fibras más cortas que
contribuirían menos al reforzamiento de los artículos moldea-
dos que han de ser producidos a partir de la mezcla de mol-
deo en masa. Esta última se descarga finalmente de la amasa-
15 dora y se mantiene durante la noche (antes de moldear) para
asegurarse de que el proceso de espesamiento es prácticamen-
te completo.

EJEMPLO 6

20 Se moldea una pieza de la siguiente forma: una superfi-
cie de unas 9 pulgadas² (58,0 cm²) y 1/8" (3,2 mm) de espe-
sor, que lleva en una de sus superficies: (1) una estría rec-
ta de aproximadamente 1/2" (12,7 mm) de profundidad, de for-
ma ahusada desde unas 7-5/16" (185,7 mm) de longitud y 9/16"
25 (14,3 mm) de anchura en la base hasta unas 7-3/16" (182,6 mm)
de longitud y 3/8" (9,5 mm) de anchura en su extremo exte-
rior plano, con extremos redondeados y con su línea central
longitudinal aproximadamente a 1" (25,4 mm) del borde del
cuadrado de 9" (58,0 cm²); (2) una estría en forma de L de
30 aproximadamente 1/2" (12,7 mm) de profundidad, con ramifica-
ciones de unas 7-1/2" (190,5 mm) de longitud y 1-3/4" (44,4

1 mm) de anchura, con líneas centrales aproximadamente a 1"
(25,4 mm) de los bordes del cuadrado de 9 pulgadas² (58,0 cm²),
siendo la rama larga paralela a la estría recta (1) anterior
y próxima al borde opuesto del cuadrado, disminuyendo la
5 anchura desde aproximadamente 5/16" (7,9 mm) en la base has-
ta aproximadamente 1/4" (6,3 mm) en su extremo externo plano
y con bordes redondeados ahusados formando aproximadamente el
mismo ángulo que la estría recta (1) anterior y tres aboga-
10 duras circulares centradas a intervalos de unas 2" (50,8 mm)
a lo largo de una línea que se encuentra a unas 2,5" (63,5 mm)
del borde del cuadrado adyacente a la rama larga de la estría
en forma de L (2) anterior y teniendo, respectivamente, (a)
alrededor de 1/2" (12,7 mm) de profundidad y ahusándose desde
un diámetro de aproximadamente 1" (25,4 mm) en la base hasta
15 aproximadamente 15/16" (23,8 mm) en su extremo plano, (b)
alrededor de 1/4" (6,3 mm) de profundidad y ahusándose desde
aproximadamente 1" (25,4 mm) de diámetro en la base hasta
unas 31/32" (24,6 mm) en su extremo plano y (c) alrededor
de 1/4" (6,3 mm) de profundidad y ahusándose desde unas 5/8"
20 (15,9 mm) de diámetro en la base hasta unas 9/16" (14,3 mm)
en su extremo plano, donde todas las formas ahusadas son apro-
ximadamente planas excepto en 3 (c) donde la forma ahusada
es más pronunciada cerca de la base y menos pronunciada cer-
ca del extremo.

25 En un troquel de acero que ha sido precalentado a 295°F
(146°C) en el lado de la cavidad y a 285°F (140°C) en el la-
do del pistón, se introducen alrededor de 350 g de la mezcla
de moldeo en masa del Ejemplo 5, en forma de masa compacta,
se cierra rápidamente el troquel en una prensa y se mantiene
30 cerrado durante 2 minutos. Después se abre la prensa y la pie-

1 za moldeada se saca del troquel. Se obtiene una pieza excelente, uniformemente pigmentada.

EJEMPLO 7

5 Se prepara una mezcla de moldeo de láminas mezclando primero, mediante adiciones sucesivas en el orden indicado, los siguientes materiales (partes en peso):

composición de resina de moldeo del Ejemplo 4	100,0
perbenzoato de t-butilo	2,0
10 estearato de cinc	3,7
carbonato cálcico	180,0
hidróxido magnésico	5,0
fibra de vidrio dura de 1" (25,4 mm)	96,9
negro de humo, 400 mallas	7,5.

15 La composición de resina de moldeo se introduce en una mezcladora de gran velocidad Cowles, a unas 1000 rpm. La velocidad se eleva gradualmente con las sucesivas adiciones de carbonato cálcico, estearato de cinc, pigmento y perbenzoato de t-butilo con objeto de mantener un torbellino pero
20 sin excesivo arrastre de aire y el espesante hidróxido magnésico no se agrega hasta que los materiales secos previamente añadidos están totalmente mojados y uniformemente dispersados, en cuyo momento la temperatura es de unos 100°F (38°C). Después de la adición del hidróxido magnésico, se continúa
25 agitando durante unos 2 minutos. A continuación se descarga esta mezcla y rápidamente (antes de que se haya producido un excesivo espesamiento, es decir, un excesivo aumento de la viscosidad) se introduce en una máquina Brenner SMC donde se extiende sobre dos láminas de filme de poliestireno hasta
30 un espesor de aproximadamente 1/16" (1,6 mm) sobre cada lá-

1 mina, se distribuyen las fibras de vidrio de 1" (25,4 mm)
sobre la superficie expuesta de una de estas láminas y
después las superficies expuestas de ambas láminas se ponen
5 en contacto haciéndolas pasar entre una pareja de rodillos.
El mojado a fondo del vidrio se consigue pasando después la
lámina estratificada entre juegos sucesivos de rodillos es-
triados para producir una acción de amasado. La mezcla de
moldeo de láminas así producida tiene aproximadamente un es-
10 pesor de 1/8" (3,2 mm) y se mantiene durante unos 5 días
antes de moldearla con objeto de que el proceso de espesamien-
to sea prácticamente completo. Se obtiene una lámina excelen-
te, uniformemente pigmentada.

EJEMPLO 8

15 Se obtienen resinas termoendurecibles de poliéster insa-
turado de forma convencional, por esterificación a tempera-
turas de hasta unos 300°F (149°C) de componentes glicólicos
con componentes dicarboxílicos para producir un polímero de
poliéster etilénicamente insaturado, termoendurecible, me-
20 diante una reacción de condensación y eliminación simultánea
de agua. Las materias primas de cada polímero de poliéster
insaturado termoendurecible respectivo están indicadas en
la siguiente Tabla II.

25 a) 4,51 moles de propilenglicol
1,0 moles de dipropilenglicol
5,1 moles de anhídrido maleico
Indice de acidez = 30

30 b) 1 mol de propilenglicol
8 moles de anhídrido maleico
2 moles de anhídrido ftálico
10 moles de óxido de propileno
Indice de acidez - 28.

1

- c) 1 mol de trimetilolpropano
- 8 moles de anhídrido maleico
- 1 mol de anhídrido ftálico
- 9 moles de óxido de propileno

5

Indice de acidez = 29

EJEMPLO 9

10

Los poliésteres termoendurecibles del Ejemplo 8 y las partículas de polímero ligeramente reticulado de la Tabla I forman una resina de moldeo de pequeña contracción, de dos componentes, que se combinan inmediatamente antes de preparar composiciones de moldeo BMC o SMC. En la pieza moldeada acabada se obtiene una pigmentación excelente.

EJEMPLO 10

15

20

25

Se producen partículas de polímero ligeramente reticulado mediante técnicas convencionales de transformación de látex para obtener partículas de polímeros inferiores que producen composiciones de moldeo de pequeña contracción, mal pigmentadas. En la Tabla III están descritas las partículas de polímero con tamaños de partícula indeseables y/o densidad de reticulación indeseable. Las partes son partes en peso, la densidad de reticulación viene dada en equivalentes de centros de reticulación por kg de polímero y el tamaño medio de partícula viene dado en micras. Las partículas de polímero de mayor tamaño de partícula se obtuvieron por técnicas en suspensión.

30

1

TABLA III

	<u>Composición de polímero</u>	<u>Densidad de reticulación</u>	<u>Tamaño medio de partícula</u>	<u>Indice de acidez</u>
5	a) 99,5 partes de estireno 0,5 partes de divinilbenceno	0,0385	0,25	0
	b) 96,0 partes de estireno 4,0 partes de divinilbenceno	0,3077	0,25	0
	c) 99,5 partes de estireno 0,5 partes de divinilbenceno	0,0385	0,09	0
10	d) 96,0 partes de estireno 4,0 partes de divinilbenceno	0,3077	0,09	0
	e) 98,5 partes de estireno 1,5 partes de divinilbenceno	0,1154	9-11	0
15	f) 97,5 partes de estireno 1,0 partes de ácido acrílico 1,5 partes de divinilbenceno	0,30	0,2	8
	g) 40 partes de metacrilato de metilo 60 partes de estireno	0	40-50	0
20	h) 85 partes de metacrilato de metilo 15 partes de cloruro de vinilideno	0	40-60	0
	i) 66,0 partes de acetato de vinilo 32,5 partes de metacrilato de metilo 1,5 partes de ácido acrílico	0	30-50	12
25	j) 94 partes de estireno 5 partes de ácido cinámico 1 parte de divinilbenceno	0,077	3	19
	k) 96 partes de metacrilato de metilo 4 partes de diacrilato de neopen tilglicol	0,22	2,7	0
30	l) 74 partes de acetato de vinilo	2,6	30-40	0

1

TABLA III (continuación)

<u>Composición de polímero</u>	<u>Densidad de reticulación</u>	<u>Tamaño medio de partícula</u>	<u>Índice de acidez</u>
26 partes de isocianurato de trialilo			
m) 87 partes de acetato de vinilo 5 partes de maleato de alilo 8 partes de isocianurato de trialilo	2,1	30-50	18

5

10

Las partículas de polímero anteriores producen piezas de perfil bajo mal pigmentadas cuando se mezclan, moldean y ensayan de acuerdo con los ejemplos anteriores, indicando que las partículas preformadas de polímero deben ser de tamaño y de densidad de reticulación controlados. Un pequeño tamaño de partícula produce un perfil bajo mediano pero mala pigmentación, por ejemplo moteado, veteado y color no uniforme. Las partículas no reticuladas producen análogamente piezas de perfil bajo mediano pero mala pigmentación. Las partículas de polímero grandes producen una pigmentación aceptable pero también una porosidad y una discontinuidad considerables en las superficies moldeadas.

15

20

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de las partículas preformadas de polímeros de condensación de acuerdo con esta invención pero no se pretende que limiten el alcance de la misma.

25

EJEMPLO 11

Se preparó un polímero de poliéster ligeramente insaturado, con cantidades minoritarias de insaturación, mediante un procedimiento convencional de fusión para la obtención de poliésteres, a partir de los siguientes componentes:

30

aceite de coco

0,866 moles

1	trimetilolpropano	3,91 moles
	anhídrido maleico	2,45 moles
	anhídrido ftálico	8,15 moles
	propilenglicol	5,90 moles

5 Etapa 1. Las materias primas anteriores se cargan en un reactor y se calientan lentamente hasta unos 300°F (149°C) para esterificar los componentes ácidos dicarboxílicos con los componentes poliólicos, se separa el agua de reacción y se mantiene en reposo hasta que se obtiene un índice de acidez de 20. El polímero de poliéster ligeramente insaturado se disuelve en estireno monomérico para dar una solución al 67 % en peso del poliéster insaturado en estireno.

10

15 Etapa 2. Un calderín de resina acanalado, de 3 litros de capacidad, provisto de entrada de nitrógeno, termómetro, agitador de paletas y refrigerante y conteniendo 1000 g de una solución acuosa al 0,8 % de hidroxietilcelulosa es el utilizado para la polimerización en suspensión de la mezcla de poliéster-monómero. Después de hacer borbotear nitrógeno a través de la solución acuosa durante 15 minutos, se agrega a la solución acuosa precalentada a unos 80°C (176°F), a lo largo de unos 10 minutos y con intensa agitación, 200 g de la mezcla de poliéster-estireno de la Etapa 1 junto con 2 g de peróxido de lauroilo y 0,15 % de lauroilsulfato sódico.

20

25 Al cabo de unos 30 minutos, se reduce la velocidad de agitación y al cabo de una hora se enfría la suspensión. A continuación, el polímero de poliéster ligeramente reticulado suspendido se seca por centrifugación para separar la mayor parte del agua. El tamaño medio de partícula del poliéster ligeramente reticulado es alrededor de 80-100 micras y

30 presenta una densidad de reticulación de 0,359 equivalentes

1 de centros reticulantes por kg de polímero.

EJEMPLO 12

5 Se preparan varias partículas de polímero de poliéster ligeramente reticulado de acuerdo con el Ejemplo 11 por adición de 55 g de una solución monomérica de un polímero de poliéster que contiene 40 % en peso de monómero, como se indica en la siguiente Tabla IV. Se añade a la mezcla de polímero-monómero alrededor de un 5 % de peróxido de lauroilo, calculado sobre la solución de polímero-monómero, y después 10 se carga en un calderín de resina que contiene alrededor de 650 ml de una solución acuosa de 0,8 % de hidroxietilcelulosa conteniendo 0,15 % de lauroilsulfato sódico. La adición de la mezcla de poliéster-estireno es completa en unos 10 minutos mientras se calienta continuamente la solución a 190°F (88°C) 15 con intensa agitación. Las partículas de polímero de poliéster ligeramente reticulado resultantes, filtradas y secas, tienen un tamaño medio de unas 70-100 micras y una densidad de reticulación como la indicada en la siguiente Tabla IV. La densidad de reticulación viene dada en equivalentes de 20 centros reticulantes por kg de polímero y el tamaño de partícula en micras.

TABLA IV

Características de las partículas de polímero

	<u>Moles de reactivos</u>	<u>Densidad de reticulación</u>	<u>Índice de acidez</u>	<u>Tamaño de partícula</u>
25	a) aceite de coco	0,866		
	trimetilolpropano	3,91		
	anhídrido maleico	2,45		
30	anhídrido ftálico	8,15		
	propilenglicol	5,9		

1

TABLA IV (continuación)

Características de las partículas de polímero

		<u>Densidad</u>	<u>Índice de</u>	<u>Tamaño de</u>
	<u>Moles de</u>	<u>de reti-</u>	<u>acidez</u>	<u>partícula</u>
	<u>reactivos</u>	<u>culación</u>		
5	estireno	0,3222	17,69	80-100
	b) anhídrido ftálico	6,0		
	propilenglicol	5,6		
	acrilato de glicidilo adicio nado a los ácidos terminales	1,3		
10	estireno	0,1216	21,60	70-90
	c) ácido adípico	6,0		
	propilenglicol	5,6		
	acrilato de glicidilo adicio nado a los ácidos terminales	1,3		
15	metacrilato de metilo	0,1216	18,00	44-70
	d) anhídrido ftálico	8,0		
	propilenglicol	1,0		
	óxido de propileno	10,0		
20	anhídrido maleico	2,0		
	estireno	0,2950	12,6	20-44
	e) aceite de coco	0,866		
	trimetilolpropano	3,91		
	anhídrido maleico	2,45		
25	ácido tetraclorofotálico	4,15		
	anhídrido ftálico	4,0		
	propilenglicol	5,9		
	estireno	0,2685	6,92	60-90

30

1

EJEMPLO 13

5

10

15

Se preparan diversas partículas de polímero de poliéster ligeramente reticulado en la forma indicada en el Ejemplo 11, pero con tamaños menores, carentes de reticulación o conteniendo una reticulación excesiva. Las partículas de polímero preformadas producen piezas moldeadas mal pigmentadas y/o de perfil bajo defectuoso cuando se mezclan, moldean y ensayan de acuerdo con los ejemplos anteriores. Las partículas de polímero de un tamaño inferior a unas 10 micras (término medio) producen perfiles bajos medianos, pero mala pigmentación tal como moteado, veteado y color no uniforme. Las partículas de polímero no reticulado producen análogamente una mala pigmentación. Las partículas de polímero de gran tamaño, superior a unas 150 micras (término medio), producen discontinuidades en la superficie moldeada.

Los ejemplos siguientes ilustran una realización preferida de esta invención, donde las partículas preformadas de polímero contienen además grupos reactivos amino u oxirano.

20

EJEMPLO 14

25

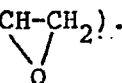
30

En un calderín de resina acanalado, de 3 litros, provisto de entrada de nitrógeno, termómetro, agitador de paletas y refrigerante, se introducen 1000 g de una solución acuosa al 0,8 % de hidroxietilcelulosa. Después de hacer borbotear nitrógeno a través de la solución durante 15 minutos, se agrega a la fase acuosa, a una temperatura del baño de unos 153°F (67°C) una solución de 10 g de metacrilato de N-t-butilaminoetilo, 2 g de diacrilato de neopentilglicol y 188 g de metacrilato de metilo más 2 g de BPO (peróxido de benzoílo) y se agita fuertemente. Después se calienta el baño a unos 176°F (80°C). Al cabo de unos 20 minutos se produ-

1 ce una reacción exotérmica que se controla agregando agua
fría a través del refrigerante. A continuación se reduce la
velocidad de agitación y después de una hora a 80°C, se enfría
la suspensión. Las partículas de polímero suspendidas resul-
5 tantes se secan por centrifugación para separar la mayor par-
te del agua. Se agrega metanol a las partículas que después se
filtran y secan en una estufa de vacío a 60°C. El rendimiento
es casi cuantitativo. El tamaño medio de partícula es de 45-
50 micras y las partículas de polímero tienen una densidad de
10 reticulación de 0,0543. El polímero presenta un contenido en
amina del 0,16 % en peso de (N).

EJEMPLO 15

Se obtienen varias partículas de polímero de acuerdo
con la siguiente Tabla V, siguiendo el procedimiento del
15 Ejemplo 14, con un tamaño medio de partícula de unas 20 a 100
micras y una densidad de reticulación comprendida entre 0,05
y 2 equivalentes de centros reticulantes por kg de polímero.
Las partículas de polímero se sintetizan a partir de los monó-
meros indicados, en peso, y contienen grupos amino o grupos
20 oxirano reactivos. Los grupos amino vienen dados en porcenta-
je en peso de (N) y los grupos oxirano en porcentaje en peso
de (-CH-CH₂).



25

30

1

TABLA V

Partículas de polímero en suspensión	Densidad de reticulación*	Amino**	Oxirano**	Tamaño de partícula (micras)
5 (a) 89 partes de metacrilato de metilo	0,0543	0,978		45-55
10 partes de acrilato de N,N-dimetilaminoetilo				
1 parte de diacrilato de neopentilglicol				
10 (b) 187 partes de metacrilato de metilo	0,271	0,507		35-45
12 partes de metacrilato de 2-aminoetilo				
1 parte de diacrilato de neopentilglicol				
15 (c) 49 partes de metacrilato de metilo	0,0543	0,82		30-40
40 partes de estireno				
10 partes de metacrilato de t-butilaminoetilo				
1 parte de diacrilato de neopentilglicol				
20 (d) 89 partes de acetato de vinilo	0,0994	0,845		20-30
10 partes de metacrilato de 2-aminoetilo				
1 parte de isocianurato de trialilo				
25 (e) 89 partes de estireno	0,0769	0,978		50-60
10 partes de acrilato de N,N-dimetilaminoetilo				
1 parte de divinilbenceno				
30 (f) 89 partes de estireno	0,0769	1,176		40-50
10 partes de m-aminoestireno				
1 parte de divinilbenceno				

TABLA V (continuación)

1	Partículas de polímero en suspensión	Densidad de reticulación*		Tamaño de partícula (micras)
		Amino**	Oxirano***	
5	(g) 85 partes de estireno	0,0769	1,36	20-30
	14 partes de acrilato de N,N-dimetilaminoetilo			
	1 parte de divinilbenceno			
10	(h) 80 partes de estireno	0,0769	1,858	20-30
	19 partes de acrilato de N,N-dimetilaminoetilo			
	1 parte de divinilbenceno			
15	(i) 80 partes de metacrilato de metilo	0,0543	2,234	20-30
	19 partes de m-aminoestireno			
	1 parte de diacrilato de neopentilglicol			
	(j) 45 partes de metacrilato de metilo	0,0543	1,24	20-30
20	40 partes de acrilato de metilo			
	14 partes de metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo			
	1 parte de diacrilato de neopentilglicol			
	(k) 94 partes de metacrilato de metilo	0,0543	0,4100	45-55
25	5 partes de metacrilato de t-butilaminoetilo			
	1 parte de diacrilato de neopentilglicol			
	(l) 97 partes de metacrilato de metilo	0,0543	0,1640	50-60
	2 partes de metacrilato de t-butilaminoetilo			
30	1 parte de diacrilato de neopentilglicol			
	(m) 98,5 partes de metacrilato de metilo	0,0543	0,0410	55-65

* Centros reticulantes por kilogramo de polímero

1

TABLA.V (continuación)

	Partículas de polímero en suspensión	Densidad de reticulación*	Amino**	Oxirano***	Tamaño de partícula (micras)
5	0,5 partes de metacrilato de t-butilaminoetilo				
	1,0 partes de diacrilato de neopentilglicol				
	(n) 95 partes de acetato de vinilo	0,1988	0,7363		20-25
	3 partes de alilamina				
10	2 partes de isocianurato de trialilo				
	(o) 89 partes de metacrilato de metilo	0,0543		3,36	40-50
	10 partes de acrilato de glicidilo				
	1 parte de diacrilato de neopentilglicol				
15	(p) 89 partes de metacrilato de metilo	0,543		3,02	45-50
	10 partes de metacrilato de glicidilo				
	1 parte de diacrilato de neopentilglicol				
20	(q) 89 partes de estireno	0,0769		3,36	50-60
	10 partes de acrilato de glicidilo				
	1 parte de divinilbenceno				
	(r) 40 partes de estireno	0,0543		3,36	45-55
25	49 partes de metacrilato de metilo				
	10 partes de acrilato de glicidilo				
	1 parte de diacrilato de neopentilglicol				
30	(s) 49 partes de metacrilato de metilo	0,0543		3,36	40-50

** Porcentaje en peso de amino en el polímero medido como (N)

1

TABLA V (continuación)

	Partículas de polímero en suspensión	Densidad de reticulación*	Amino**	Oxirano***	Tamaño de partícula (micras)
5	40 partes de acrilato de metilo				
	10 partes de acrilato de glicidilo				
	1 parte de diacrilato de neopentilglicol				
10	(t) 80 partes de metacrilato de metilo	0,0543		6,384	30-40
	19 partes de acrilato de glicidilo				
	1 parte de diacrilato de neopentilglicol				
	(u) 70 partes de metacrilato de metilo	0,0543		8,758	40-50
15	29 partes de metacrilato de glicidilo				
	1 parte de diacrilato de neopentilglicol				
	(v) 60 partes de metacrilato de metilo	0,0543		11,77	40-50
20	39 partes de metacrilato de glicidilo				
	1 parte de diacrilato de neopentilglicol				
	(w) 90 partes de acetato de vinilo	0,0994		2,7	20-30
	9 partes de metacrilato de glicidilo				
25	1 parte de isocianurato de trialilo				
	(x) 85 partes de acetato de vinilo	0,994		4,22	20-30
	14 partes de metacrilato de glicidilo				
30	1 parte de isocianurato de trialilo				

*** Porcentaje en peso de oxirano en el polímero medido como $(-\text{CH}-\text{CH}_2)$



TABLA V (continuación)

Partículas de polímero en suspensión	Densidad de reticulación*	Amino**	Oxirano**	Tamaño de partícula (micras)
--------------------------------------	---------------------------	---------	-----------	------------------------------

(y) 90 partes de acetato de vinilo	0,0994		3,393	30-40
------------------------------------	--------	--	-------	-------

9 partes de éter alilglicídico

1 parte de isocianurato de trialilo.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Mejoras introducidas en un procedimiento para la producción de una pieza moldeada uniformemente pigmentada, a partir de una composición de resina de molde de pequeña contracción, que contiene pigmentos colorantes dispersados en un polímero de poliéster insaturado termoendurecible mezclado con un monómero etilénicamente insaturado copolimerizable, cuya composición puede ser espesada con óxidos, hidróxidos o alcóxidos de metales del Grupo II y curada para formar piezas moldeadas de perfil bajo, caracterizadas dichas mejoras porque consisten en:

(a) formar partículas preformadas de polímero ligeramente reticulado, con un tamaño medio de partícula entre 15 y 100 micras aproximadamente, estando formadas dichas partículas de polímero ligeramente reticulado sustancialmente por un polímero lineal seleccionado entre el grupo formado por polímeros etilénicos de adición, poliésteres, poliuretanos, poliamidas, poliaminas, epóxidos, poliésteres alquílicos, poliéteres y policarbonatos y estando reticulado dicho polímero lineal por cantidades minoritarias de un monómero multifuncional para formar partículas de polímero preformadas con una densidad de reticulación comprendida aproximadamente

1

5

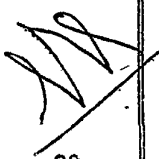
10

15

20

25

30



1. entre 0,005 y 2 equivalentes de centros reticulantes por kg de polímero preformado;

5 (b) formar una composición de resina de moldeo de pequeña contracción que comprende, en peso, por lo menos alrededor de 25 % en peso de dicho polímero de poliéster termoendurecible, alrededor de 5 a 25 % de dichas partículas preformadas de polímero ligeramente reticulado y alrededor de 30 a 70 % de monómero copolimerizable etilénicamente insaturado y

10 (c) hacer reaccionar en condiciones de curado la composición de resina de moldeo para formar una estructura moldeada con una superficie uniformemente pigmentada.

15 2. Mejoras según la Reivindicación 1, donde las partículas preformadas de polímero ligeramente reticulado tienen un tamaño medio comprendido entre 20 y 50 micras aproximadamente.

20 3. Mejoras según la Reivindicación 1, donde las partículas preformadas de polímero son polímeros de adición etilénica de monómeros etilénicamente insaturados, monofuncionales, copolimerizados, reticulados por un monómero etilénicamente insaturado difuncional y las partículas preformadas de polímero presentan una densidad de reticulación comprendida aproximadamente entre 0,01 y 1,0 equivalentes de centros reticulantes por kg de polímero preformado.

25 4. Mejoras según la Reivindicación 1, donde las partículas preformadas de polímero son de un polímero de poliéster lineal insaturado reticulado con un monómero vinílico y con una densidad de reticulación comprendida aproximadamente entre 0,14 y 0,58 equivalentes de centros reticulantes por kg de polímero preformado.

30

1

5. Mejoras según la Reivindicación 1, donde las partículas preformadas de polímero ligeramente reticulado contienen grupos amino reactivos en una proporción de alrededor de 0,02 a 5 % en peso de amina medida como (N).

5

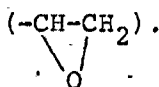
6. Mejoras según la Reivindicación 5, donde el poliéster termoendurecible es un polímero de poliéster terminado en dicitlopentadieno que contiene de 0,1 a 0,4 moles de dicitlopentadieno por mol de ácido dicarboxílico y es producido por esterificación de dicitlopentadieno con grupos carboxilo sobre un prepolímero de poliéster terminado en carboxilo, a temperaturas comprendidas aproximadamente entre 290 y 310°F (143 y 154°C), siendo mezclado dicho polímero de poliéster terminado en dicitlopentadieno con las partículas preformadas de polímero para formar la composición de moldeo de resina estabilizada.

10

15

7. Mejoras según la Reivindicación 1, donde las partículas preformadas de polímero ligeramente reticulado contienen grupos oxirano reactivos, en una proporción de alrededor de 0,2 a 15 % en peso de oxirano, medido como

20



25

8. Mejoras según la Reivindicación 7, donde el poliéster termoendurecible es un polímero de poliéster terminado en dicitlopentadieno que contiene de 0,1 a 0,4 moles de dicitlopentadieno por mol de ácido dicarboxílico y es producido por esterificación de dicitlopentadieno con los grupos carboxilo de un prepolímero de poliéster terminado en carboxilo, a temperaturas comprendidas entre unos 290 y 310°F (143 y 154°C), mezclándose dicho poliéster terminado en dicitlopentadieno con las partículas preformadas de poli-

30

1 mero para formar la composición de moldeo de resina estabi-
lizada.

5 9. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
" MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA LA INTRO-
DUCCION DE UNA PIEZA MOLDEADA UNIFORMEMENTE PIGMENTADA ".

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente Memoria Descriptiva que consta de cuarenta y siete
páginas mecanografiadas.

Madrid, 6 de Mayo de 1977

BERNARDO UNGRIA
P.P.



15

20

25

30

