

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO 21 479.574	10 A1
22	FECHA DE PRESENTACION 11-4-79	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 896.043	13-4-78	Estados Unidos

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08L 67/06	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION

UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION DE ESTER INSATURADO PARA MOLDEO.

71 SOLICITANTE (S)

E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

WILMINGTON, DELAWARE, ESTADOS UNIDOS.

72 INVENTOR (ES)

ROBERT JAMES KASSAL, quien cedió sus derechos para España a la Compañía solicitante.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

OF.

1

CAMPO DE LA INVENCION

5

Esta invención se refiere a composiciones de ésteres insaturados para el moldeo en masa, el moldeo en láminas, moldeo con premezcla o en planchas y a los productos obtenidos a partir de las mismas. Son composiciones características de este tipo las formulaciones termoendurecibles fundamentalmente a base de resinas de poliéster-estireno y a base de resinas de éster vinílico-estireno. Estas composiciones pueden ser reforzadas incorporándoles uno o más materiales fibrosos tales como fibra de vidrio continua o cortada.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15

Las composiciones de moldeo de ésteres insaturados presentan diversos inconvenientes que dependen de la composición determinada y de la aplicación final deseada. Se ha trabajado mucho para reducir o eliminar estos inconvenientes mediante modificación de las composiciones básicas.

20

Por ejemplo, en la patente estadounidense n° 3.416.990, concedida el 17 de Diciembre de 1968 a Robinson, se afirma que el carácter termoendurecible de las composiciones de moldeo de poliéster presenta ciertos inconvenientes de manufactura y que en los intentos para resolver estos inconvenientes con polímeros propilénicos sólidos se obtienen composiciones que se adhieren mal al vidrio. Robinson propone resolver esta dificultad con composiciones en las que el polímero propilénico ha sido parcialmente modificado por reacción con ciertos compuestos etilénicamente insaturados.

25

30

En la patente estadounidense n° 3.231.634, concedida el 25 de Enero de 1966 a Wismer y colaboradores, se afirma que las composiciones de moldeo de poliéster que utilizan poliésteres insaturados frecuentemente forman productos aca-

1 bados que presentan "fisuras o cuarteamientos o contienen
picaduras que hacen porosa la pieza colada o no resisten
choques fuertes sin romperse". Wismer indica que estos pro-
blemas pueden ser resueltos o reducidos mediante la incorpo-
5 ración de una pequeña cantidad de un polímero de un dieno
conjugado, por ejemplo butadieno. Ahora se admite que la
inclusión de polímeros butadiénicos en las composiciones de
poliéster para moldeo forma productos acabados con mayor
resistencia al impacto y posiblemente incluso con menor po-
10 rosidad, pero estos productos generalmente carecen de las
características superficiales mejoradas que se consiguen
mediante el uso de las composiciones de la invención. Además,
aunque Wismer indica (columna 3, línea 52) que pueden agre-
garse cargas, el objetivo evidente de Wismer son las compo-
15 siciones sin carga.

En la patente estadounidense n° 3.701.748, concedida
el 31 de Octubre de 1972 a Kroekel, se afirma que las compo-
siciones de poliéster para moldeo frecuentemente presentan
un grado inaceptable de contracción volumétrica cuando se
20 curan y forman productos acabados reforzados fibrosos con
malas características superficiales. Kroekel indica que es-
tos problemas pueden ser resueltos incluyendo un polímero
termoplástico, por ejemplo polimetacrilato, en la composi-
ción de poliéster.

25 En la patente estadounidense n° 3.993.710, concedida el
23 de Noviembre de 1976 a Alberts y colaboradores, se señalan
problemas similares a los observados por Kroekel y se descri-
be el uso de ciertos copolímeros etilénicos termoplásticos
para resolver estos problemas. En realidad, ahora se admite
30 que las características superficiales de los productos obte-

1 nidos a partir de composiciones de poliéster para moldeo pue-
den ser mejoradas considerablemente con polímeros termoplás-
ticos como polietileno y polimetacrilatos; sin embargo, gene-
ralmente los productos preparados a partir de estas composi-
5 ciones carecen de una gran resistencia al impacto.

Ninguna de estas técnicas para mejorar las composiciones
convencionales polimerizables insaturadas para moldeo, ha si-
do capaz de conseguir un producto acabado con gran resisten-
cia al impacto y superiores características superficiales.

10 DESCRIPCION DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a composiciones de ésteres
insaturados, cargadas, para el moldeo en masa, moldeo en
láminas, moldeo con premezcla o planchas, tales como composi-
ciones de resina de poliéster y composiciones de resina de
15 éster víniclo, que son modificadas con un elastómero para
obtener productos acabados con gran resistencia al impacto
y superiores características superficiales. El modificador
elastomérico está seleccionado entre el grupo formado por
polímeros de cloropreno y polímeros hidrocarbonados. Entre
20 los polímeros hidrocarbonados adecuados se encuentran los
dipolímeros, terpolímeros o tetrapolímeros de etileno/propi-
leno. Estas composiciones pueden ser reforzadas incorporándo-
les uno o más materiales fibrosos. Entre los materiales fi-
brosos adecuados se encuentran las fibras de vidrio continuas
25 o cortadas.

Por "resistencia al impacto aumentada" se entiende en
realidad una combinación de mayor resistencia al impacto (es
decir, el producto acabado no se cuartea cuando se somete a
un impacto de mayor intensidad) y resistencia a la propaga-
30 ción de la fisura (es decir, si aparecen fisuras, no se ex-

1 tienden tanto desde el punto del impacto).

Por superiores características superficiales, se entien-
de un perfil bajo y un alto grado de lisura de la superficie,
adecuados para permitir el recubrimiento con pinturas y la-
5 cas, como las utilizadas en las carrocerías para automóviles.

Además del éster insaturado polimerizable, estas compo-
siciones de moldeo generalmente contienen un monómero poli-
merizable. Cuando estas composiciones se formulan para uso,
en general se agrega un iniciador y una carga inorgánica en
10 partículas. También pueden agregarse agentes de desmoldeo.
La composición de esta invención contiene, además del éster
insaturado polimerizable y del monómero polimerizable, un
modificador elastomérico seleccionado entre el grupo formado
por polímeros de cloropreno y polímeros hidrocarbonados. De
15 forma similar a las composiciones de moldeo convencionales,
las composiciones de esta invención son formuladas para uso
con un iniciador de la polimerización y una carga inorgánica
en partículas.

Puede conseguirse una mejora todavía mayor de la resis-
20 tencia al impacto mediante el empleo de hasta un 2,5 % en peso
de coagentes como dimaleimidas o cianurato de trialilo. Entre
las dimaleimidas adecuadas se encuentran la N,N'-m-fenilendi-
maleimida y la N,N'-m-tolilendimaleimida. Véase también la
obra Encyclopedia of Polymer Science and Technology, volumen
25 4, págs. 348-349, Interscience (1966).

Por lo tanto, esta invención incluye las composiciones
que contienen un éster polimerizable, un monómero polimeriza-
ble y un modificador elastomérico seleccionado entre el grupo
formado por polímeros de cloropreno y polímeros hidrocarbo-
30 nados. En especial, las composiciones de esta invención con-

1 tienen de 10 a 60 % en peso, preferiblemente de 20 a 50 % en
peso, de un éster polimerizable; de 39 a 89 % en peso, pre-
feriblemente de 45 a 70 % en peso, de un monómero polimeri-
zable y de 1 a 30 % en peso, preferiblemente de 5 a 15 % en
5 peso, de un modificador elastomérico. Más específicamente,
las composiciones de esta invención contienen de 10 a 60 %
en peso, preferiblemente de 20 a 50 % en peso, de un éster
polimerizable α, β -etilénicamente insaturado, seleccionado en-
tre el grupo formado por poliésteres y ésteres vinílicos;
10 de 39 a 89 % en peso, preferiblemente de 45 a 75 % en peso,
de un monómero polimerizable y de 1 a 30 % en peso, preferi-
blemente de 5 a 15 % en peso, de un modificador elastomérico
seleccionado entre el grupo formado por polímeros de cloro-
preno y polímeros hidrocarbonados, donde los polímeros hi-
drocarbonados son dipolímeros, terpolímeros o tetrapolímeros
15 de etileno/propileno.

20 Cuando se prepara la formulación, se agregan de 0,1 a
5 partes en peso de un iniciador de la polimerización a la
composición de esta invención por cada 100 partes de dicha
composición. Además, se agrega una carga inorgánica en partí-
culas en una proporción de 15-50 partes de carga por 100 par-
tes de la composición y el coagente se agrega en una propor-
ción de hasta 2,5 % en peso (calculada sobre el monómero más
el polímero), preferiblemente de 0,3 a 0,7 % y todavía mejor
25 alrededor de 0,5 %.

30 El éster polimerizable y el monómero polimerizable ade-
cuados para uso en las composiciones de esta invención y el
catalizador de la polimerización y la carga inorgánica en
partículas adecuados con las composiciones de esta invención
son los empleados generalmente en las composiciones de moldeo

1 de ésteres α, β -insaturados ya conocidas en este campo pero
con la condición de que, en cuanto a los poliésteres polime-
5 rizables, el índice de insaturación (es decir, el peso mo-
lecular por cada doble enlace) esté comprendido entre 150
y 250 aproximadamente. Por ejemplo, se encuentran descritos
con cierto detalle en la patente estadounidense de Alberts
antes mencionada, n° 3.993.710, los poliésteres polimeriza-
bles, los monómeros polimerizables y los catalizadores de la
10 polimerización adecuados. Allí se indica que se preparan po-
liésteres adecuados por policondensación de por lo menos un
ácido dicarboxílico α, β -etilénicamente insaturado de 4 o 5
átomos de carbono o los derivados formadores de ésteres de
estos ácidos, con por lo menos un compuesto polihidroxilado,
15 preferiblemente compuestos dihidroxilados de 2 a 8 átomos
de carbono, opcionalmente mezclados con hasta 90 moles por
ciento, calculado sobre el componente ácido insaturado, de
(a) por lo menos un ácido dicarboxílico alifático saturado
de 4 a 10 átomos de carbono o (b) un ácido dicarboxílico ci-
20 cloalifático o aromático de 8 a 10 átomos de carbono o (c)
los derivados formadores de ésteres de estos ácidos. J.
Bjorksten y colaboradores, Polyesters and their Applications,
Reinhold Pub. Corp., New York, 1956, describen poliésteres
adecuados. Son ejemplos de los ácidos dicarboxílicos insatu-
25 rados preferidos o de sus derivados el ácido o el anhídrido
maleico y el ácido fumárico. Sin embargo, también es posible
utilizar ácido mesacónico, ácido citracónico, ácido itacónico
o ácido cloromaleico. Son ejemplos de los ácidos dicarboxí-
licos aromáticos, cicloalifáticos o alifáticos saturados o
30 de sus derivados el ácido y anhídrido ftálico, el ácido isof-
tálico, el ácido tereftálico, el ácido hexahidroftálico o el

1 ácido tetrahidroftálico o sus anhídridos, el ácido endometi-
lentetrahidroftálico o su anhídrido, el ácido o el anhídri-
do succínico y los ésteres y cloruros del ácido succínico,
5 el ácido adípico y el ácido sebácico. Para producir resinas
de inflamabilidad baja, también es posible utilizar ácido
hexacloro-endo-metiltetrahidroftálico (ácido Het), ácido
tetracloroftálico o ácido tetrabromoftálico. También puede
conseguirse resistencia a la llama mediante la adición de
10 compuestos halogenados que no son co-condensados en el po-
liéster, como, por ejemplo, cloroparafinas. Los poliésteres
a utilizar preferentemente contienen unidades de ácido malei-
co y/o unidades de ácido fumárico, de las que hasta el 25 %
en moles pueden ser sustituidas por unidades de ácido ftáli-
co o de ácido isoftálico. Son ejemplos de los alcoholes di-
15 hídricos el etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol,
dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-buta-
nodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, perhidrobisfenol
y otros. Se prefieren el etilenglicol, el 1,2-propanodiol,
el dietilenglicol y el dipropilenglicol.

20 Es posible introducir otras modificaciones mediante la
incorporación de hasta 10 moles por ciento, calculado sobre
el componente alcohólico o el componente ácido, de alcoholes
monohídricos y más que dihídricos, como butanol, alcohol ben-
cílico, ciclohexanol y pentaeritritol y de ésteres monoalíli-
25 cos, ésteres dialílicos y ésteres trialílicos y ésteres bencíli-
cos de alcoholes trihídricos y polihídricos, de acuerdo con
la patente alemana publicada DT-AS 1.024.654, así como me-
diante la incorporación de ácidos monobásicos como ácido ben-
zoico, ácido oleico, ácido linoleico y ácido ricinoleico.

30 Los poliésteres preferidos deben presentar un alto grado

1 de entrecruzamiento ya que son moldeados, y desprendidos del
molde, a temperaturas elevadas (140 a 160°C) y, por lo tan-
to, deben presentar un punto de deformación térmica corres-
pondientemente elevado.

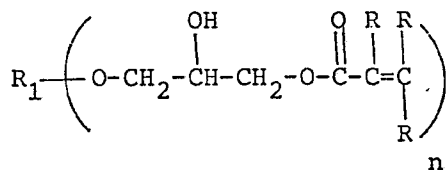
5 Los índices de acidez de los poliésteres deben estar
comprendidos entre 1 y 100, preferiblemente entre 5 y 70;
los índices de hidroxilo deben estar comprendidos entre 10
y 100, preferiblemente entre 20 y 50 y el peso molecular de-
be estar comprendido aproximadamente entre 500 y 10.000, pre-
10 feriblemente entre 700 y 3000 (los valores hasta 5000 son me-
didos por osmometría a presión de vapor en dioxano y aceto-
na; si los valores difieren entre sí, se toma como más pre-
ciso el más bajo; los valores superiores a 5000 son medidos
por osmometría de membrana en acetona).

15 Se encuentran ejemplos detallados de ésteres vinílicos
adecuados en la patente estadounidense n° 3.634.542, conce-
dida el 11 de Enero de 1972 a Dowd y colaboradores, en la
patente estadounidense n° 3.564.074, concedida el 16 de Fe-
20 brero de 1971 a Swisher y colaboradores y en la obra
Unsaturated Polyester Technology, Bruins, P.F., ed., págs.
315-342, Gordon and Breach Science Publishers, N.Y. (1976).

25 Dowd describe el material adecuado de éster vinílico
como constituido por una mezcla de (1) un semiéster parcial
de (a) un poliéster hidroxilado etilénicamente insaturado,
producto de reacción de un poliepóxido y un ácido carboxí-
lico orgánico etilénicamente insaturado y (b) un anhídrido
de un ácido policarboxílico y (2) un material polimérico di-
ferente que contiene una multiplicidad de grupos epoxi.

30 Dowd indica que estos ésteres vinílicos pueden ser pre-
parados mezclando y haciendo reaccionar (a) un poliéster insa

1 turado hidroxilado de fórmula general:



5

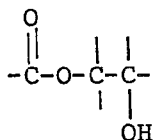
donde R_1 es un radical aromático, R es hidrógeno o alquilo y n es un número entero con un valor de 2 como mínimo y preferiblemente entre 2 y 6, con cantidades controladas de (b) un anhídrido de un ácido policarboxílico o, alternativamente, por reacción de un poliepóxido con el ácido monocarboxílico insaturado y, cuando la reacción es prácticamente completa, adición del anhídrido de ácido y continuación de la reacción hasta que ha reaccionado el anhídrido.

10

15

Swisher describe como ésteres vinílicos adecuados los materiales preparados poniendo en contacto un poliepóxido con un ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado para obtener un producto de reacción que contiene, en parte, el grupo funcional:

20



25

producido por la interacción de un grupo epóxido con un grupo ácido carboxílico y después posterior condensación de los grupos hidroxilo secundarios contenidos en el producto de reacción anterior con un anhídrido dicarboxílico para producir grupos semiéster colgantes.

30

Swisher afirma que los poliepóxidos preferidos son los poliéteres glicidílicos de los alcoholes polihídricos o de los fenoles polihídricos con unos pesos por grupo epóxido de 150 a 2000. Estos poliepóxidos se preparan habitualmente haciendo reaccionar por lo menos alrededor de 2 moles de una

1 epihalohidrina o de una glicerol-dihalohidrina con un mol del alcohol polihídrico o del fenol polihídrico y una cantidad suficiente de un álcali cáustico para combinarse con el halógeno de la halohidrina. Los productos se caracterizan por la presencia de más de un grupo epóxido, es decir, por una equivalencia 1,2-epoxi superior a 1.

5 Los ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados adecuados para reaccionar con el poliepóxido son los ácidos monocarboxílicos α, β -insaturados y los semiésteres hidroxialquilacrílicos o metacrílicos de los ácidos dicarboxílicos. Los ácidos monocarboxílicos α, β -insaturados incluyen el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido cinámico y similares. Los grupos hidroxialquilo de los semiésteres acrílicos o metacrílicos contienen preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono e incluyen grupos como hidroxietilo, β -hidroxipropilo, β -hidroxibutilo y similares. También están incluidos los grupos hidroxialquilo donde hay presente un átomo de oxígeno etéreo. Los ácidos dicarboxílicos incluyen el ácido ftálico, ácido cloréndico, ácido tetrabromoftálico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido citracónico, ácido itacónico, ácidos maleico o fumárico halogenados, ácido mesacónico y similares. Pueden utilizarse mezclas de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados.

15
20
25 Los anhídridos de ácidos dicarboxílicos preferidos son el anhídrido maleico, anhídrido citracónico, anhídrido itacónico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrabromoftálico, anhídrido cloréndico y similares. Ventajosamente puede agregarse un inhibidor de la polimerización, como el éter metílico de la hidroquinona o hidroquinona, ya que en la preparación de

30

1 los semiésteres son adecuadas las temperaturas elevadas.

5 Los monómeros polimerizables adecuados son los compues-
tos insaturados habituales en la tecnología de los poliésteres,
que preferiblemente contienen grupos vinilo α -sustituí-
dos o grupos alilo β -sustituídos, preferiblemente estireno,
pero también, por ejemplo, estirenos alquilados en el núcleo
y clorados en el núcleo, donde los grupos alquilo pueden con-
10 tener de 1 a 4 átomos de carbono como, por ejemplo, vinilto-
lueno, divinilbenceno, α -metilestireno, ter-butilestireno
y cloroestirenos; ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos
de 2 a 6 átomos de carbono, preferiblemente acetato de vinilo;
vinilpiridina, vinilnaftaleno, vinilciclohexano, ácido acrí-
lico y ácido metacrílico y/o sus ésteres con 1 a 4 átomos de
15 carbono en el radical alcohólico, semiésteres y diésteres
de ácido maleico con 1 a 4 átomos de carbono en el radical
alcohólico, semiamidas y diamidas de ácido maleico o imidas
cíclicas como N-metilmaleimida o N-ciclohexilmaleimida; com-
puestos alílicos, como alilbenceno y ésteres alílicos como
acetato de alilo, acrilato de alilo, metacrilato de alilo,
20 éster dialílico del ácido ftálico, éster dialílico del ácido
isoftálico, éster dialílico del ácido fumárico, carbonatos
de alilo, carbonatos de dialilo, fosfato de trialilo y cianu-
rato de trialilo.

25 Entre los iniciadores de la polimerización adecuados se
encuentran los agentes formadores de radicales solubles en
estireno, preferiblemente los peróxidos orgánicos, que pueden
ser utilizados en presencia de agentes reductores. A las com-
posiciones de esta invención se agrega de 0,1 a 5 % en peso
de estos iniciadores de la polimerización. Son ejemplos de
30 iniciadores adecuados los peróxidos de diacilo, como peróxido

1 de diacetilo, peróxido de dibenzofilo y peróxido de di-p-clo-
robenzofilo; los peróxi-ésteres como peroxiacetato de ter-bu-
tilo, peroxibenzoato de ter-butilo y peroxidicarbonato de
5 diciclohexilo; peróxidos de alquilo como bis(ter-butilperoxi)-
butano, peróxido de dicumilo y peróxido de ter-butilcumilo;
hidroperóxidos como hidroperóxido de cumeno e hidroperóxido
de ter-butilo o azoisobutirodinitrilo. Además, también son
adecuados como catalizadores de la polimerización los peroxi-
cetales, por ejemplo 1,2-bis(ter-butilperoxi)-3,3,5-trimetil-
10 ciclohexano y 1,1-bis(ter-butilperoxi)ciclohexano.

También han sido descritas con anterioridad las cargas
inorgánicas adecuadas en las composiciones de esta invención,
por ejemplo en la patente estadounidense de Kroekel antes
mencionada, n° 3.701.748, donde se indica que entre las car-
15 gas adecuadas que son habitualmente inertes e inorgánicas
se encuentran, por ejemplo, la arcilla, el talco, el carbo-
nato cálcico, la sílice, el silicato cálcico, etc. Entre los
materiales fibrosos reforzantes adecuados se encuentran las
fibras de vidrio en una forma u otra, como tejidos de vidrio,
20 hebras de vidrio cortado, mantas de fibra de vidrio de hebras
cortadas o continuas, amianto, algodón, fibras orgánicas sin-
téticas y metales. Además, también se consideran adecuadas
para las composiciones de esta invención la alúmina hidrata-
da y las fibras minerales así como la lana de roca.

25 Como se ha mencionado antes, el modificador elastoméri-
co utilizado en las composiciones de esta invención puede se-
leccionarse entre el grupo formado por polímeros de cloropre-
no y polímeros hidrocarbonados. El término "polímero de clo-
ropreno" no se limita a los homopolímeros de cloropreno sino
30 que también incluye los copolímeros de cloropreno con azufre.

1 y/o con por lo menos un monómero orgánico copolimerizable,
donde el cloropreno constituye por lo menos el 50 % del pe-
so de los monómeros orgánicos que constituyen el copolímero.

5 Los polímeros de cloropreno que pueden utilizarse en
las composiciones de esta invención, pueden ser preparados
por polimerización de cloropreno, solo o con otro comonómero
como mínimo, en emulsión acuosa y en presencia de azufre y/o
de un agente de transferencia de cadena conteniendo azufre
orgánico. Se han descrito varios métodos de polimerización
10 del cloropreno, por ejemplo en la Encyclopedia of Polymer
Science and Technology, John Wiley & Sons, vol. 3, págs.

711-712 (1965). Se describen polímeros específicos y métodos
para su preparación, por ejemplo, en las patentes estadouni-
denses 2.494.087, 2.567.117, 2.576.009, 3.397.173, 3.655.827
15 y 3.686.156. Los polímeros de cloropreno más preferidos son
el policloropreno de baja viscosidad, como el neopreno WM-1,
el polímero de cloropreno A descrito más abajo. Los agentes
de transferencia de cadena más corrientemente utilizados son
los alquilmcaptanos y los disulfuros de dialquilxantógeno.

20 Los comonómeros representativos que pueden ser copolime-
rizados con cloropreno son los compuestos vinil-aromáticos
como estireno, los viniltoluenos y los vinilnaftalenos; los
compuestos diolefínicos conjugados alifáticos como 1,3-bu-
tadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno y 2,3-dicloro-
25 1,3-butadieno; éteres, ésteres y cetonas vinílicos, como me-
til-vinil-éter, acetato de vinilo y metil-vinil-cetona; éste-
res, amidas y nitrilos de los ácidos acrílico y metacrílico,
como acrilato de etilo, metacrilato de metilo, metilacrilami-
30 da y acrilonitrilo. Otros polímeros de cloropreno adecuados
son los polímeros de cloropreno de bajo peso molecular como

1 los descritos en The Neoprenes. Murray y colaboradores,
Du Pont, Wilmington, Delaware (1968), págs. 84 a 86 y pa-
tente estadounidense n° 4.054.731, concedida el 18 de Octu-
bre de 1977 a Narubashi y colaboradores.

5 Los polímeros hidrocarbonados también son modificadores
elastoméricos adecuados para las composiciones de poliéster
de moldeo de esta invención. Como se ha mencionado antes,
estos polímeros hidrocarbonados incluyen los copolímeros de
10 etileno/propileno. Por este término se entienden los dipolí-
meros de etileno/propileno y los copolímeros de etileno/pro-
pileno y por lo menos un dieno no conjugado. Estos copolíme-
ros se preparan convencionalmente por interpolimerización de
los monómeros en presencia de un sistema catalítico de coor-
dinación.

15 Los copolímeros de etileno/propileno preferidos contienen alrede-
dor de 30-70% en peso de etileno, alrededor de 20-60 % en peso
de propileno y hasta 10 % en peso de por lo menos un dieno
no conjugado. El dieno no conjugado es preferiblemente un
diene cíclico como dicitlopentadieno y 5-alquencil-2-norbor-
20 nenos, v.g. 5-etiliden-2-norborneno y 5-metilen-2-norborneno.
Entre los dienos cíclicos se prefiere especialmente el eti-
lidennorborneno.

25 El dieno no conjugado de cadena abierta preferido es el
1,4-hexadieno. Los polímeros hidrocarbonados más preferidos
son los terpolímeros de etileno/propileno/hexadieno que han
sido térmicamente craqueados, como se describe en el Ejemplo
6 dado más adelante.

30 Los terpolímeros de etileno/propileno/dieno pueden ser
preparados por copolimerización de los monómeros en un disol-
vente inerte, empleando un sistema catalítico de coordinación

1

tal como cloruro de di-isobutilaluminio y oxiclорuro de vanadio. Se encuentran detalles de su preparación en las patentes estadounidenses 2.933.480, 3.000.866, 3.260.708 y en M. Sittig, Stereo Rubber and Other Elastomer Processes, Noyes Development Corp., Park Ridge, N.J., (1967).

5

Una segunda clase especialmente útil son los tetrapolímeros ramificados preparados por copolimerización de etileno-propileno, un dieno no conjugado mono-reactivo y un dieno no conjugado di-reactivo. Un tetrapolímero preferido es el de etileno/propileno/1,4-hexadieno/norbornadieno. Se encuentran detalles de esta clase de copolímeros elastoméricos de etileno-propileno en la patente británica 1.195.625, publicada el 17 de Junio de 1970.

10

15

Las composiciones aquí descritas pueden ser utilizadas en las operaciones conocidas de moldeo en masa, moldeo en láminas, moldeo con premezcla o en planchas. En las operaciones de moldeo en masa y en láminas, se comienza preparando una pasta de resina. Pueden prepararse pastas de resinas de poliéster que contienen modificadores del impacto por métodos conocidos en el campo de la preparación de pastas convencionales de resinas de poliéster. Esto se realiza frecuentemente por adición de la resina, las cargas, los colorantes, los espesantes, los lubricantes y los iniciadores a una vasija adecuada y después mezclando bien con un agitador de gran velocidad y gran intensidad como el disolvedor Cowles. En los casos donde el modificador del impacto y la resina de poliéster son demasiado incompatibles para producir una mezcla uniforme por este procedimiento, pueden utilizarse dos variantes. En la primera variante, si la solución del modificador del impacto no es extraordinariamente viscosa, pue-

20

25

30

1 den prepararse independientemente, en la forma antes descri-
ta, pastas que contienen el poliéster y el modificador del
impacto y estas pastas pueden mezclarse posteriormente por
5 adición de la pasta del modificador a la de la resina de
poliéster. En la segunda variante, que es un poco más senci-
lla y especialmente útil cuando los modificadores del impac-
to son extraordinariamente viscosos, puede prepararse como
se ha descrito antes la pasta de poliéster sin el modifica-
dor y, mientras se encuentra todavía en la mezcladora, pue-
10 de agregarse la cantidad requerida de solución de modifica-
dor, seguido de las cantidades apropiadas de carga, agente
de desmoldeo, etc. La mezcla en la mezcladora se prosigue
hasta que la mezcla obtenida es suficientemente uniforme
para ser usada. Después se combinan las reforzamientos fibro-
15 sos con la pasta utilizando las técnicas habituales apropia-
das para el proceso de moldeo particular a emplear.

En las operaciones de moldeo en masa, la pasta se mez-
cla después con fibras de vidrio en una mezcladora de bajo
grado de cizallamiento, tal como una mezcladora Sigma. La
20 masa pastosa resultante se maneja fácilmente y puede ser
moldeada por técnicas de moldeo por compresión o inyección
a temperaturas elevadas (100-180°C) y altas presiones (0,7-
10 MPa), durante 15 segundos a 15 minutos, para efectuar el
curado y formar un producto rígido que es expulsado en ca-
25 liente del molde. En las mezclas para moldeo en láminas,
la pasta de resina se prepara como se ha descrito antes y
la fibra de vidrio se agrega utilizando una máquina SMC,
como la descrita esquemáticamente en Proceedings of the 33rd
Annual Conference, Reinforced Plastics Composites Institute,
30 Sección 4-B, pág. 4, Figura 1, Society of the Plastics

1 Industry, Inc., N.Y. (1978). Habitualmente se deja que la
lámina impregnada "espese" o "madure" (típicamente durante
1 a 5 días a la temperatura ambiente o inmediatamente por
5 encima de la misma), después se corta al tamaño adecuado y
se moldea por compresión entre moldes de matriz metálica a
juego, utilizando condiciones análogas a las utilizadas pa-
ra las composiciones de moldeo en masa. Para el moldeo con
premezcla, pueden mezclarse todos los componentes, incluidas
10 las fibras de vidrio, en una mezcladora intensiva y moldear-
se como en el moldeo en masa. En el moldeo con preforma o
plancha, la resina puede utilizarse en forma pura o mezcla-
da con cargas inertes en partículas (manteniendo una consis-
tencia suficientemente fluída). También pueden utilizarse
15 telas de fibra de vidrio solas o en combinación con mantas
de fibra de vidrio. También pueden incorporarse a las mez-
clas colorantes, pigmentos, agentes de desmoldeo e inicia-
dores de la polimerización. El fluído se vierte sobre la
manta de fibra de vidrio preformada (que puede contener
un ligante para el vidrio) y se introduce en un molde de
20 troquel machihembrado, donde se fluidifica la mezcla de resi-
na y se efectúa el entrecruzamiento en condiciones de calor
y presión moderados.

En los siguientes ejemplos se identifican diversas com-
posiciones de esta invención y su resistencia al impacto re-
25 lativa, definida en forma de evaluación del cuarteamiento
por impacto compresivo y evaluación del impacto Izod con
muesca. El ensayo de cuarteamiento por impacto compresivo
se realiza en un aparato de impacto variable Gardner, de
gran potencia. La muestra se coloca entre el peso y la parte
30 superior del pilote y se deja caer el peso desde varias altu

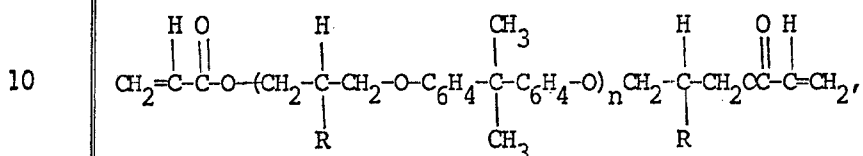
1 ras diferentes sobre diferentes secciones de la placa. La
evaluación del impacto es una medida de la fuerza de impac-
to más pequeña que produce fisuras que son visibles des-
pués de teñir con un colorante. La fuerza de impacto se re-
5 registra en julios. El ensayo del impacto Izod con muesca se
realiza utilizando el método ASTM D256. La evaluación Izod
con muesca se registra en julios/metro de muesca. La viscosi-
dad inherente de los elastómeros EPDM se determina a 30°C
empleando una muestra de 0,1 g en 100 cm³ de tetracloroeti-
10 leno. La viscosidad inherente del policloropreno se determi-
na a 30°C empleando una muestra de 0,2 g en 100 cm³ de te-
trahidrofurano. El índice de insaturación se calcula como
peso molecular por cada doble enlace. Todas las cantidades
expresadas en "partes" o "por ciento" son en peso salvo in-
15 dicación en contrario.

Los ingredientes utilizados en estos ejemplos están
mencionados a continuación.

- 1) Polímero de cloropreno A: un policloropreno de baja vis-
20 cosidad (Mooney ML 1 + 2,5 (100°C) 36-44, viscosidad inhe-
rente alrededor de 1,5 dl/g), vendido como Neoprene WM-1
por E.I. Du Pont de Nemours and Co.
- 2) Polímero de cloropreno B: un copolímero de cloropreno/áci-
do metacrílico (Mooney ML 1 + 2,5 (100°C) 45-55), vendi-
do como Neoprene AF por E.I. Du Pont de Nemours and Co.
- 25 3) Polímero de cloropreno C: un policloropreno de baja vis-
cosidad (η_{inh} 0,46 dl/g)
- 4) Polímero de cloropreno D: un policloropreno modificado con
azufre, estabilizado con un disulfuro de tiuram (Mooney
30 ML 1 + 2,5 (100°C) 55-65, viscosidad inherente alrededor
de 1,4 dl/g), vendido como Neoprene GN por E.I. Du Pont

- 1 de Nemours and Co.
- 5) Polímero hidrocarbonado A: un polímero de etileno/47 % propileno/3,3 % 1,4-hexadieno de viscosidad Mooney 20 ML 4 (100°C) y viscosidad inherente 1,6 dl/g
- 5 6) Polímero hidrocarbonado B: un polímero de etileno/31 % propileno/4,4 % 1,4-hexadieno/0,3 % norbornadieno, de viscosidad Mooney ML 4 (100°C) alrededor de 25 y viscosidad inherente 1,2 dl/g.
- 10 7) Resina de poliéster I: una resina de gran reactividad que se cree que contiene aproximadamente 70 % de maleato de propilenglicol y 30 % de estireno, vendida como "Paraplex" P340 por Rohm & Haas Co., índice de insaturación = 154.
- 15 8) Resina de poliéster II: una resina de poliéster de tipo estirénico, de gran reactividad, vendida como GR63003 por W.R. Grace Co., índice de insaturación = 176.
- 9) Resina de poliéster III: una resina de poliéster vendida como OCF E606 por Owens-Corning Fiberglas Corp., índice de insaturación = 220.
- 20 10) Resina de poliéster IV: un poliéster que contiene un termoplástico disuelto o disperso para controlar la contracción y el perfil, vendido como "Selectron" 50344 por PPG Industries Inc, índice de insaturación = 224.
- 25 11) Dispersión de óxido magnésico: óxido magnésico al 33 % dispersado en un poliéster insaturado, vendido como "Marco" modificador M por W.R. Grace.
- 30 12) Catalizador de radicales libres: 45 % de 2,5-dimetil-2,5-bis(ter-butilperoxi)hexano-3 en un vehículo inerte, vendido como "Luperco" 130XL por la Lucidol Division de Pennwalt.
- 13) Mecha de fibra de vidrio cortada I: mecha de 1,27 cm ven-

- 1 dida como OCF K832B por Owens-Corning Fiberglas Corp.
- 14) Mecha de fibra de vidrio cortada II: mecha de 1,27 cm,
 vendida como OCF 832BB por Owens-Corning Fiberglas Corp.
- 15) Mecha de fibra de vidrio cortada III: mecha de 1,27 cm,
5 vendida como OCF KM832 por Owens-Corning Fiberglas Corp.
- 16) Resina de éster vinílico: "Derekane" 786 vendida por
 Dow Chemical Co. Se cree que contiene en estireno aproxima-
 damente un 40 % de un compuesto de fórmula:



donde $n = 1-2$ y R es hidroxilo o un semiéster colgante, descrita por Swisher.

EJEMPLO 1

15 Se prepara una pasta de poliéster (A) en un disolventor
 "Cowles" (mezcladora de alto grado de cizallamiento con cu-
 chilla de 7,5 cm, manufacturada por Cowles Dissolver Corp.),
 mezclando hasta alcanzar la uniformidad 600 g de la resina
 de poliéster I con una mezcla de 760 g de carbonato cálcico
20 calidad Camelwite, 40 g de estearato de cinc y 6 g de perben-
 zoato de ter-butilo. De forma similar se prepara una pasta
 de modificador (B) de una solución al 20 % de polímero de clo-
 ropreno A en estireno. Se mezclan 400 g de la pasta A con
 48 g de la pasta B y 4 g de dispersión de óxido magnésico.
25 Se combinan 367 g de la mezcla con 92 g de mecha de fibra
 de vidrio cortada I en una mezcladora Sigma. La muestra se
 saca de la mezcladora y se deja espesar químicamente en una
 vasija herméticamente cerrada. Después se moldea en placas
 de 15,2 x 15,2 x 0,25 cm en un molde de compresión, durante
30 6 minutos a 150°C. Se preparan otras dos muestras utilizando

1 el procedimiento anterior 1) con polímero de cloropreno B y
2) sin polímero de cloropreno. Los resultados se dan a conti-
nuación.

5	<u>Polímero</u>	<u>Evaluación del cuar- teamiento por impac- to compresivo (J)</u>
	Polímero de cloropreno A	0,5 - 0,7
	Polímero de cloropreno B	0,5 - 0,7
	Ninguno	<0,2

EJEMPLO 2

10 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, se prepara
una pasta de resina (A) que contiene 600 partes de resina
de poliéster I, 760 partes de carbonato cálcico de calidad
Camelwite, 40 partes de estearato de cinc, 6 partes de per-
benzoato de ter-butilo, 3 partes de N,N'-m-fenilendimaleimi-
15 da y 3 partes de un catalizador de radicales libres. Se pre-
para una pasta de modificador (B) con 600 partes de una so-
lución al 20 % de polímero hidrocarbonado A en estireno,
760 partes de carbonato cálcico calidad Camelwite, 40 par-
tes de estearato de cinc, 6 partes de perbenzoato de ter-bu-
20 tilo, 3 partes de N,N'-m-fenilendimaleimida y 3 partes de
un catalizador de radicales libres. Se mezclan 100 g de la
pasta A con 150 g de la pasta B y 4 g de dispersión de óxido
magnésico. Se combinan 208 g de esta mezcla con 52 g de me-
cha de fibra de vidrio cortada I, utilizando el procedimien-
25 to del Ejemplo 1. La muestra se deja espesar y se moldea co-
mo en el Ejemplo 1. Las placas presentan un valor del impac-
to compresivo de 2,3 J.

EJEMPLO 3

30 Se prepara una pasta de resina (A) como en el Ejemplo
2, a excepción de que se utiliza la resina de poliéster II

1 en lugar de la resina de poliéster I. Análogamente se prepara una pasta de modificador (B) como en el Ejemplo 2, a excepción de que se emplea una solución al 20 % de polímero de policloropreno A en estireno en lugar de la solución de polímero hidrocarbonado A. Se mezclan 150 g de la pasta A con 5 100 g de la pasta B y 4 g de dispersión de óxido magnésico. Se combinan 212 g de esta mezcla con 42,4 g de mecha de fibra de vidrio cortada I. Después de madurar y moldear, la muestra presenta un valor del impacto Izod con muesca 10 de 250 J/m de muesca, frente a 170 J/m de muesca para un control preparado de forma similar que no contiene polímero de cloropreno como modificador.

EJEMPLO 4

15 Se repite el Ejemplo 3 sustituyendo la resina de poliéster II por la resina de poliéster III y el polímero de cloropreno por el polímero hidrocarbonado A. La muestra modificada presenta un valor del impacto Izod con muesca de 180 J/m de muesca frente a 130 J/m para un control no modificado.

EJEMPLO 5

20 Se prepara una pasta de resina (A) a partir de 600 partes de resina de poliéster I, 776 partes de carbonato cálcico calidad Camelwite, 24 partes de estearato de cinc, 6 partes de perbenzoato de ter-butilo y 3 partes de N,N'-m-fenilendimaleimida y de catalizador de radicales libres. Se prepara una pasta de modificador (B) a partir de 600 partes de 25 una solución al 20 % del polímero hidrocarbonado B en estireno, 776 partes de carbonato cálcico calidad Camelwite, 24 partes de estearato de cinc, 6 partes de perbenzoato de ter-butilo y 3 partes de N,N'-m-fenilendimaleimida y de cataliza- 30

1 dor de radicales libres. Se mezclan 200 g de la pasta A con
300 g de la pasta B y 8,75 g de dispersión de óxido magnésico.
5 Se combinan 450 g de la mezcla con 90 g de mecha de fibra
de vidrio cortada I. La mezcla combinada se deja madurar y
se moldea a 150°C. La muestra presenta un valor del impacto
Izod con muesca de 250 J/m de muesca, mientras que un control
sin modificador da un valor de 170 J/m.

EJEMPLO 6

10 Se prepara un polímero hidrocarbonado térmicamente cra-
queado por introducción del polímero hidrocarbonado A en una
extruidora Brabender de 1,90 cm, a la que se ha conectado
una mezcladora estática "Kenics" que sirve como craqueador
térmico. La extruidora opera a 50 rpm con el siguiente per-
15 fil de temperaturas: las zonas 1, 2 y 3 de la extruidora es-
tán a 190, 260 y 340°C respectivamente; las zonas 1, 2, 3 y
4 de la mezcladora "Kenics" están a 310, 315, 320 y 330°C
respectivamente. El tiempo de permanencia medio del políme-
ro es de 3 minutos 10 segundos en el aparato. La viscosidad
inherente del polímero se reduce desde 1,64 a 0,88 dl/g.

20 Se prepara una pasta de resina (A) como en el Ejem-
plo 2. Se prepara una pasta de modificador (B) mezclando
600 partes de una solución al 40 % del polímero hidrocarbona-
do craqueado anterior en estireno con 760 partes de carbona-
to cálcico de calidad Camelwite, 40 partes de estearato de
25 cinc, 6 partes de perbenzoato de ter-butilo y 3 partes de
N,N'-m-fenilendimaleimida y de catalizador de radicales li-
bres. Se mezclan 150 g de la pasta A con 150 g de la pasta B
y 4 g de dispersión de óxido magnésico. Se combinan 249 g
de la mezcla con 49,8 g de mecha de fibra de vidrio cortada
30 I. Se deja espesar la mezcla y se moldea durante 6 minutos

1 a 150°C. La muestra presenta una superficie excepcionalmente lisa y un valor del impacto Izod con muesca de 200 J/m de muesca.

EJEMPLO 7

5 El polímero hidrocarbonado A se craquea como se ha descrito en el Ejemplo 6, a excepción de que se utilizan las siguientes condiciones: 42 rpm, un tiempo de permanencia de 3 minutos y 15 segundos, un perfil de la extruidora de 190, 260 y 348°C y un perfil de la mezcladora "Kenics" de 320, 10 330, 335 y 345°C. El polímero craqueado tiene una viscosidad inherente de 0,43 dl/g.

Se preparan las pastas de polímero (A) y modificador (B) como en el Ejemplo 6. Se mezclan 300 g de pasta A con 42,9 g de pasta B y 4 g de dispersión de óxido magnésico. 15 Se combinan 301,5 g de la mezcla con 60,3 g de mecha de fibra de vidrio cortada I. La mezcla se deja espesar y se moldea. La muestra moldeada presenta una superficie muy lisa y un valor del impacto Izod con muesca de 200 J/m de muesca.

EJEMPLO 8

20 Se prepara un gran lote de pasta de resina (A) como en el Ejemplo 5 y un gran lote de pasta de modificador (B) como en el Ejemplo 5, a excepción de que se utiliza el polímero hidrocarbonado A en lugar del polímero hidrocarbonado B. Se mezclan 200 g de pasta A y 200 g de pasta B con 7 g 25 de dispersión de óxido magnésico y las cantidades de agentes de curado adicionales indicadas en la siguiente tabla. Las mezclas se combinan con 20 partes de mecha de fibra de vidrio cortada I por 100 partes de pasta, se dejan espesar y después se moldean. Se obtienen los siguientes resultados:

30

1	<u>Agente de curado</u>	<u>Cantidad (g)</u>	<u>Evaluación del impacto Izod con muesca (J/m de muesca)</u>
	Ninguno	0	180
	Divinilbenceno	0,84	190
5	N,N'-m-fenilendimaleimida	0,86	290
	Cianurato de trialilo	0,79	220
	N,N'-m-tolilendimaleimida	0,91	260

EJEMPLO 9

10 Se prepara una pasta de resina (A) como en el Ejemplo 5, a excepción de que se utiliza la resina de éster vinílico A 366 g de esta pasta se agregan 156,6 g de una solución al 30 % del polímero hidrocarbonado A en estireno, 203,1 g de carbonato cálcico calidad Camelwite, 6,3 g de estearato de cinc, 1,56 g de perbenzoato de ter-butilo, 0,78 g de N,N'-m-fenilendimaleimida y de catalizador de radicales libres y 15 19,2 g de dispersión de óxido magnésico. El mezclado se completa en un disolvedor "Cowles" (mezcladora de alto grado de cizallamiento con hoja de 7,6 cm, manufacturada por Cowles Dissolver Corp.). Se combinan 548,7 g de esta mezcla 20 con 137 g de mecha de fibra de vidrio cortada II en una mezcladora Sigma (mezcladora de bajo grado de cizallamiento y pocas revoluciones por minuto, con una pareja de cuchillas de forma sigmoidal). La mezcla se deja espesar y se moldea a 150°C. La muestra presenta un valor del impacto Izod con 25 muesca de 280 g/m de muesca frente a 200 J/m para un control que no contiene polímero hidrocarbonado.

EJEMPLO 10

30 Se prepara una pasta de resina (A) como en el Ejemplo 5, a excepción de que la resina I se sustituye por la resina de poliéster IV. A 300 g de esta pasta se agregan 64,3 g de

1 una solución al 30 % del polímero de cloropreno A en estireno, 83,1 g de carbonato cálcico calidad Camelwite, 2,6 g de
estearato de cinc, 5,6 g de dispersión de óxido magnésico,
5 0,643 g de perbenzoato de ter-butilo y 0,32 g de N,N'-m-fenilendimaleimida y de catalizador de radicales libres. El
mezclado se completa en un disolventor "Cowles". Se introducen 507 g de la mezcla en una mezcladora Sigma y se mezcla
con 126,7 g de mecha de fibra de vidrio cortada III. La mezcla se deja espesar y se moldea a 150°C. La muestra presenta
10 un valor del impacto Izod con muesca de 260 J/m de muesca frente a 140 J/m para un control sin la solución de polímero de cloropreno.

EJEMPLO 11

15 Se prepara una pasta de resina (A) como en el Ejemplo 5. A 300 g de la pasta se agregan 64,3 g de una solución al 30 % del polímero de cloropreno C en estireno, 83,1 g de
carbonato cálcico calidad Camelwite, 2,6 g de estearato de cinc, 5,6 g de dispersión de óxido magnésico, 0,64 g de perbenzoato de ter-butilo y 0,32 g de N,N'-m-fenilendimaleimida y de catalizador de radicales libres. El mezclado se completa en un disolventor "Cowles". Se introducen 488 g de la
20 mezcla en una mezcladora Sigma y se añaden 122 g de mecha de fibra de vidrio cortada I. La muestra se deja espesar y se moldea a 150°C. La muestra moldeada presenta un valor del
25 impacto Izod con muesca de 200 J/m de muesca frente a 130 J/m para el control no modificado.

EJEMPLO 12

30 Una muestra de polímero de cloropreno D se mastica durante 30 minutos a 50°C para reducir su viscosidad Mooney a ML-10 = 17,7. Se prepara una solución al 30 % del polímero

1 masticado en estireno. Se prepara una pasta de poliéster (A)
a partir de 600 partes de resina de poliéster I, 776 partes
de carbonato cálcico calidad Camelwite, 24 partes de estearato
5 to de cinc, 6 partes de perbenzoato de ter-butilo y 3 par-
tes de N,N'-m-fenilendimaleimida y de catalizador de radica-
les libres. Se mezclan 400 g de la pasta A en una mezclado-
ra Cowles con 87,5 g de la solución de polímero de cloropre-
no D masticado, 110,9 g de carbonato cálcico calidad Camel-
10 wite, 3,4 g de estearato de cinc, 10,5 g de dispersión de
óxido magnésico, 0,875 g de perbenzoato de ter-butilo y
0,438 g de N,N'-m-fenilendimaleimida y de catalizador de ra-
dicales libres. Se combinan 510 g de la mezcla con 127,5 g
de mecha de fibra de vidrio cortada II en una mezcladora
Sigma y la mezcla se deja permanecer a la temperatura ambien-
15 te durante varios días antes de moldearla en planchas de
3 x 150 x 150 mm, durante 2 minutos, a 150°C. La muestra pre-
senta un valor del impacto Izod con muesca de 208 J/m de
muesca y tiene una superficie muy lisa de manera que sería
adecuada para piezas exteriores del automóvil. Un control
20 sin el elastómero ni N,N'-m-fenilendimaleimida presenta un
valor del impacto Izod con muesca de 187 J/m de muesca, se
alabea y presenta una superficie intensamente moteada. En
otro control, se mezclan 114 g de un agente acrílico comer-
25 cial de perfil bajo (Paraplex P 701 de Rohm and Haas, que
se cree que es una solución de un copolímero de metacrilato
de metilo en estireno) con 400 g de la pasta A, 147 g de
carbonato cálcico calidad Camelwite, 4,6 g de estearato de
cinc y 11,7 g de dispersión de óxido magnésico y 1,14 g de
perbenzoato de ter-butilo. Se mezclan 507 g de esta mezcla
30 y 126,7 g de mecha de fibra de vidrio cortada II en una mez-

1 cladora Sigma, se deja madurar y se moldea durante 2 minutos
a 150°C. Las placas moldeadas presentan un valor del impacto
Izod con muesca de 150 J/m de muesca y una superficie bastante
buena pero es necesario pulir un poco por arenado para
5 uso en el automóvil.

Los siguientes ejemplos ponen de manifiesto la resistencia al impacto relativa de diversas composiciones, medida mediante el ensayo del área de la cuarteadura por impacto Gardner. Este ensayo se realiza utilizando un aparato de
10 impacto variable Gardner de gran potencia. El peso se deja caer desde varias alturas diferentes sobre diferentes secciones de la placa sin soporte. Las fisuras sobre la cara opuesta se hacen visibles tiñendo con un colorante. Se trazan alrededor de cada fisura unos rectángulos de lados paralelos a los lados de la placa, de la longitud y anchura de la fisura y se mide este área. El área de la fisura se registra en milímetros cuadrados en función de la energía del
15 impacto en julios.

Los ingredientes utilizados en estos ejemplos están descritos a continuación:

- 20 1) Polímero hidrocarbonado A: un polímero de etileno/47 % propileno/3,3 % 1,4-hexadieno, de viscosidad Mooney 20 ML 4 (100°C) y viscosidad inherente 1,6 dl/g.
- 25 2) Resina de poliéster I: una resina de gran reactividad, que se cree que contiene aproximadamente 70 % de maleato de propilenglicol y 30 % de estireno, vendida como "Paraplex" P340 por Rohm & Haas Co.
- 30 3) Polímero hidrocarbonado C: poliisopreno, viscosidad Mooney ML 10 = 65, vendido como "Natsyn" 2210 por Goodyear Chemical Co.

- 1 4) Polímero hidrocarbonado D: polibutadieno líquido (viscosidad aparente, 46 poises a 30°C; índice de hidroxilo, 0,81 mg/g), vendido como Poly BD Resin R45HT por Arco Chemical Co.
- 5 5) Mecha de fibra de vidrio cortada III: mecha de 1,27 cm, vendida como OCF KM832 por Owens Corning Fiberglas Co.
- 6) Catalizador de radicales libres: 45 % de 2,5-dimetil-2,5-bis(ter-butilperoxi)hexano-3 en un vehículo inerte, vendido como "Luperco" 130XL por la Lucidol Division de Pennwalt.
- 10 7) Dispersión de óxido magnésico: 33 % de óxido magnésico dispersado en un poliéster insaturado, vendido como "Marco" modificador M por W.R. Grace.
- 15 8) Polímero hidrocarbonado E: se cree que es un polvo de polietileno ultrafino, vendido por Kopper Chemical Co. como LPP100.
- 9) Polímero hidrocarbonado F: copolímero de 48 % etileno/52% propileno, viscosidad Mooney ML 4 (121°C) 31.
- 20 10) Polímero hidrocarbonado G: se cree que es un polímero de butadieno/estireno 95/5, peso molecular 1900, vendido como "Lithene" AH por Lithium Corporation of America.

EJEMPLO 13

25 Se prepara un gran lote de pasta de poliéster A en un disolventor "Cowles", mezclando hasta uniformidad 600 partes de resina de poliéster I, 776 partes de carbonato cálcico calidad Camelwite, 24 partes de estearato de cinc, 6 partes de perbenzoato de ter-butilo y 3 partes de N,N'-m-fenilendimaleimida y de catalizador de radicales libres. Se mezclan diversas cantidades de A en el disolventor "Cowles" con

30 soluciones de modificador, cargas y agentes de curado adicio-

1
5
10
15
20
25
30

nales, en el orden indicado en la Tabla I. Las cantidades indicadas en las columnas tituladas "perbenzoato de ter-butilo", "N,N'-m-fenilendimaleimida" y "catalizador de radicales libres" son las cantidades totales, es decir, incluyen las suministradas en la Pasta A. La mezcla (el peso indicado) se pasa a una mezcladora Sigma y se combina con la cantidad de mecha de fibra de vidrio cortada II indicada en la Tabla I. Las cantidades de todos los materiales citados en la Tabla I están dadas en gramos. Las muestras se dejan en reposo durante varios días y después se moldean como se indica en placas de 150 x 150 x 3 mm. Los resultados de los ensayos físicos se encuentran en la Tabla II.

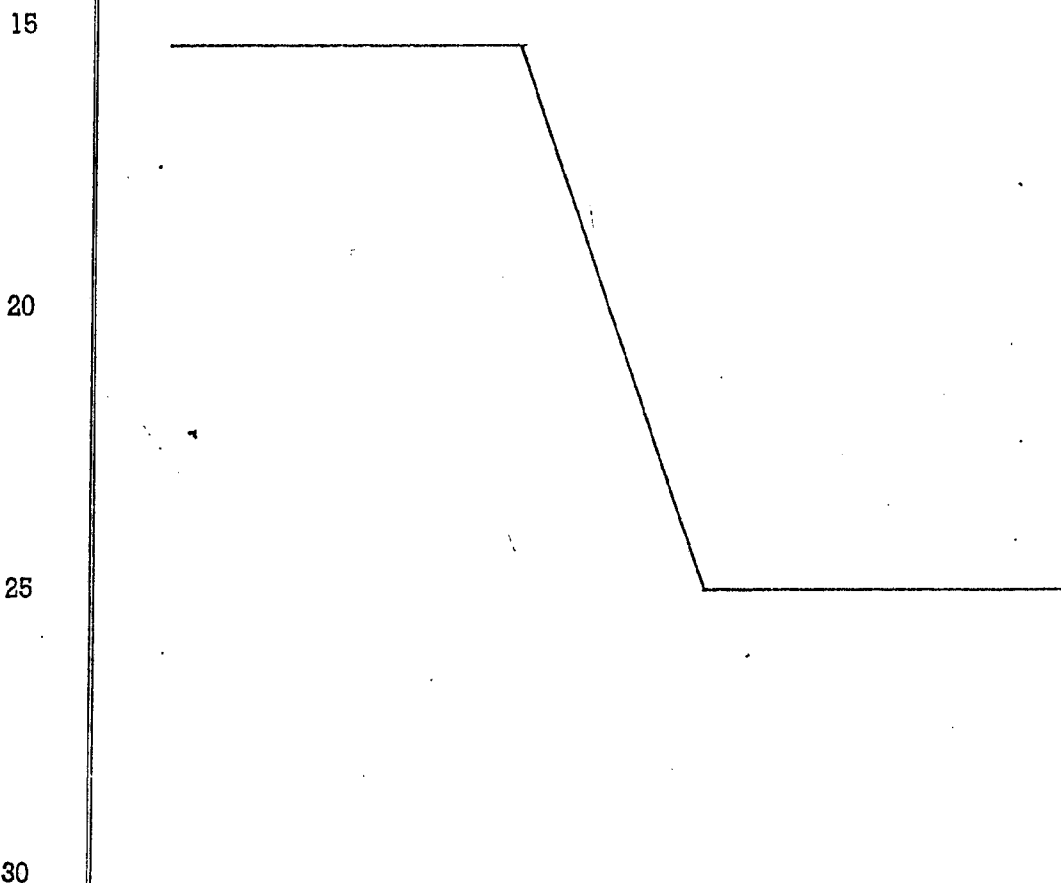


TABLA I

Muestra	Pasta de poli- éster A	Modificador/carga	Perbenzoato de ter-butilo	N,N'-m-fenil-en dimaldeimida
1	400	85,7 B/114,3	2,56	1,28
2	400	171,4 C/228,6	3,42	1,71
3	400	19,04 D/25,4	1,90	0,95
4	400	85,7 E/114,3	2,56	1,28
5	400	30,24 D/40,3	2,01	1,05
6	366	156,6 B/209,4	3,13	1,56
7	400*	-	1,71	-
8	400	85,7 F/114,3	2,56	1,28

Muestra	Catalizador de radicales libres	Dispersión de óxido magné- sico	Peso de la mecha de fibra de vi- drio cortada II	Tiempo de cu- rado (minutos a 150°C)
1	1,28	10,5	504	2
2	1,71	14,0	528	4
3	0,95	10,5	578	2
4	1,28	10,5	533	2
5	1,05	10,5	567	2
6	1,56	12,8	555	2
7	-	10,5	476	2
8	1,28	10,5	463	2

Modificador B: 30 % de polímero hidrocarbonado C en estireno

Modificador C: 20 % de polímero hidrocarbonado C en estireno

Modificador D: Polímero hidrocarbonado D

Modificador E: 30 % de polímero hidrocarbonado D en estireno

Modificador F: 30 % de polímero hidrocarbonado A en estireno

Carga: mezcla de 1000 partes de carbonato cálcico calidad Camelwhite y 31 partes de estearato de cinc.

* Preparada a partir de una pasta análoga a la Pasta A pero sin contener N,N'-m-fenilendimaldeimida ni ningún ca-
talizador de radicales libres.

1

5

10

15

20

25

30

TABLA I

<u>r/carga</u>	<u>Perbenzoato de ter-butilo</u>	<u>N,N'-m-fenilen dimaleimida</u>
4,3	2,56	1,28
8,6	3,42	1,71
5,4	1,90	0,95
4,3	2,56	1,28
0,3	2,01	1,05
9,4	3,13	1,56
	1,71	-
4,3	2,56	1,28

<u>versión de magné- co</u>	<u>Peso real en la mez- cladora...</u>	<u>Peso de la mecha de fibra de vi- drio cortada II</u>	<u>Tiempo de cu- rado (minutos a 150°C)</u>
10,5	504	126	2
14,0	528	132	4
10,5	578	144,5	2
10,5	533	133,3	2
10,5	567	141,7	2
12,8	555	138,7	2
10,5	476	119	2
10,5	463	115,7	2

hidrocarbonado C en estireno

hidrocarbonado C en estireno

onado D

hidrocarbonado D en estireno

hidrocarbonado A en estireno

carbonato cálcico calidad Camelwite y 31 partes de estearato de cinc.

análoga a la Pasta A pero sin contener N,N'-m-fenilendimaleimida ni ningún ca-

TABLA II

Muestra	Impacto Izod con muesca (J/m de muesca)	Area (mm ²) de la fisura por impacto Gardner, al impacto mostrado (J)						
		0,565J	0,113J	0,226J	0,239J	0,452J	0,565J	0,791J
1	160	44	65	85	146	107	171	156
2	160	13	55	65	82	102	97	143
3*								
4*								
5*								
6	140	6	15	27	32	37	64	76
7	250	120	117	222	210	353	432	304
8	250	11	76	93	128	100	131	176

* Estas muestras presentan áreas pegajosas, muchos huecos y superficies muy malas. No fué posible obtener resultados significativos.

1

5

10

15

20

25

30

1

TABLA II

Muestra	Impacto Izod con muesca (J/m de muesca)	Area (mm ²) de la fisura por impacto Gardner				
		<u>0,565J</u>	<u>0,113J</u>	<u>0,226J</u>	<u>0,239J</u>	
5	1	160	44	65	85	146
	2	160	13	55	65	82
	3*					
	4*					
	5*					
10	6	140	6	15	27	32
	7	250	120	117	222	210
	8	250	11	76	93	128

* Estas muestras presentan áreas pegajosas, muchos huecos y superficies tados significativos.

15

20

25

30

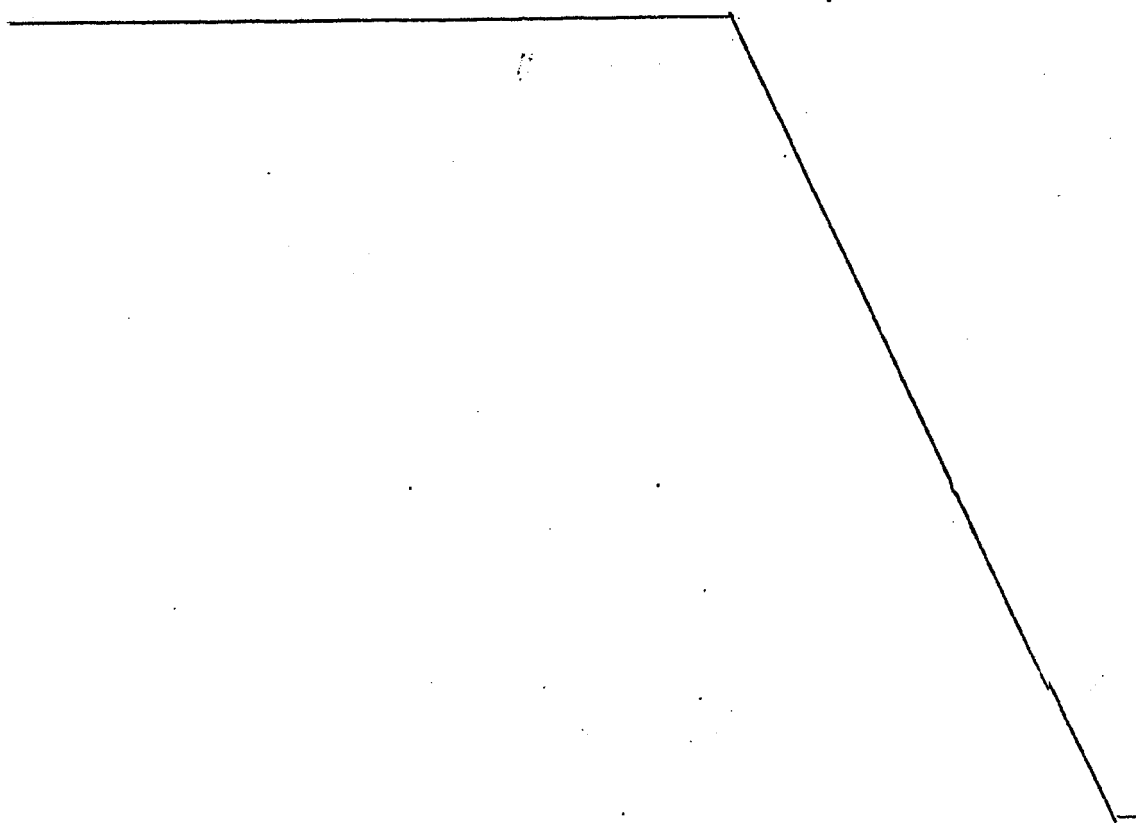
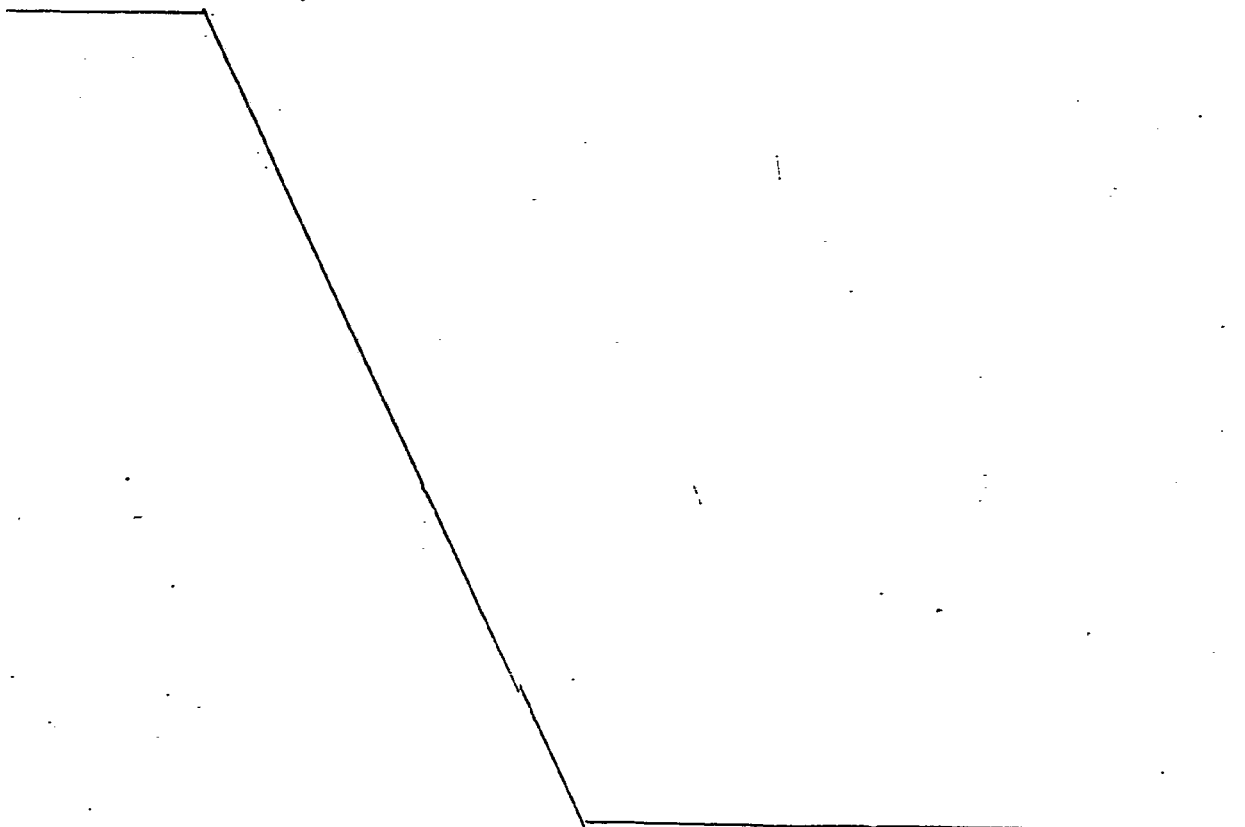


TABLA II

(mm²) de la fisura por impacto Gardner, al impacto mostrado (J)

<u>0,113J</u>	<u>0,226J</u>	<u>0,239J</u>	<u>0,452J</u>	<u>0,565J</u>	<u>0,791J</u>
65	85	146	107	171	156
55	65	82	102	97	143
15	27	32	37	64	76
117	222	210	353	432	304
76	93	128	100	131	176

agajosas, muchos huecos y superficies muy malas. No fué posible obtener resul-



1

EJEMPLO 14

5

Se prepara un lote de pasta de resina A como en el Ejemplo 12, a excepción de que el componente inorgánico está constituido por 760,5 partes de carbonato cálcico calidad Camelwite y 39,5 partes de estearato de cinc. El resto del procedimiento es igual que en el Ejemplo 12, a excepción de que se utiliza mecha de fibra de vidrio cortada III. Las cantidades de los diversos ingredientes están indicadas en la Tabla III, exactamente igual que en la Tabla I, Ejemplo 13. Los resultados de los ensayos físicos se encuentran en la Tabla IV.

10

15

20

25

30

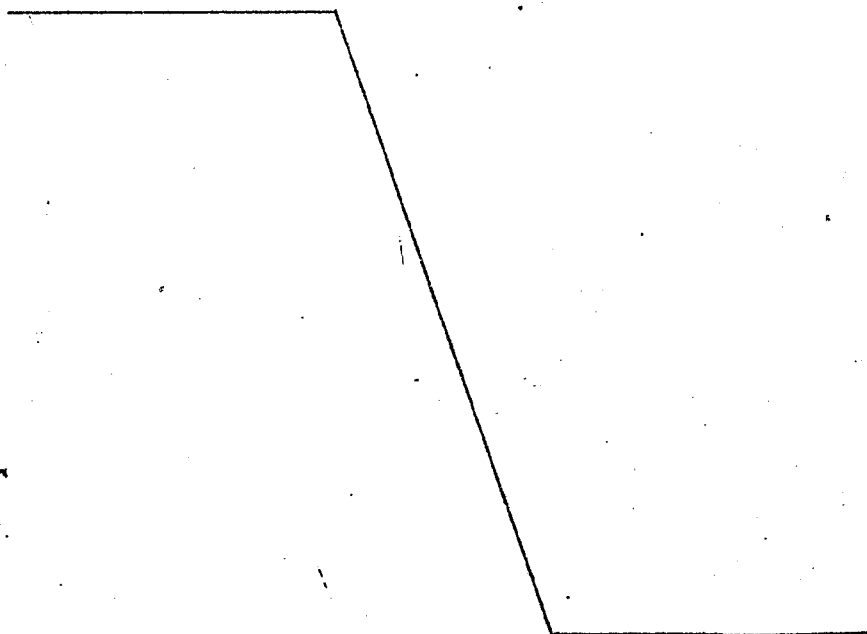


TABLA III

Muestra	Pasta de Resina A	Modificador/carga	Perbenzoato de ter-butilo	N,N'-m-fenilendimaldehído	Catalizador de radicales libres	Dispersión de óxido magnésico	Peso real en la mezcladora	Peso real de fibra de vidrio cortada
1	300*	14,3 B/19,1	1,43	-	-	5,6	413	103,2
2	150	64,3 C/85,7	1,28	0,64	0,64	3,7	421	105,2
3	300	14,3 D/19,1	1,43	0,71	0,71	5,6	388	97
4	300	64,3 F/85,7	1,93	0,96	0,96	5,6	367	91,7
5	300	64,3 G/85,7	1,93	0,96	0,96	5,6	418	104,5

Modificador B: Polímero hidrocarbonado E

Modificador C: 20 % de polímero hidrocarbonado F en estireno

Modificador D: Polímero hidrocarbonado G

Modificador F: 30 % de polímero hidrocarbonado A en estireno

Modificador G: 30 % de polímero de cloropreno A en estireno

Carga: Mezcla de 1000 partes de carbonato cálcico calidad Camelwite y 52 partes de estearato de cinc

* Preparado a partir de una pasta análoga a la Pasta A pero sin contener N,N'-m-fenilendimaldehído ni ningún catalizador de radicales libres.

TABLA IV

Muestra	Impacto Izod con muesca (J/m de muesca)	Area (mm ²) de la fisura por impacto Gardner, al impacto mostrado (J)	0,0565J	0,113J	0,226J	0,339J	0,452J	0,565J
1	150	30	64	130	168	255	180	
2	280	45	15	30	80	190	144	
3*								
4	240	35	110	132	120	126	182	
5	250	25	9	120	98	156	168	

* Esta muestra presenta áreas pegajosas, muchos huecos y una superficie muy mala. No fué posible obtener resultados significativos.

1

TABLA III

<u>Muestra</u>	<u>Pasta de Resina A</u>	<u>Modificador/carga</u>	<u>Perbenzoato de ter-butilo</u>	<u>N,N'-m-fenilendimaleimida</u>	<u>C</u>
1	300*	14,3 B/19,1	1,43	-	
5	2	150	64,3 C/85,7	1,28	0,64
	3	300	14,3 D/19,1	1,43	0,71
	4	300	64,3 F/85,7	1,93	0,96
	5	300	64,3 G/85,7	1,93	0,96

10

Modificador B: Polímero hidrocarbonado E

Modificador C: 20 % de polímero hidrocarbonado F en estireno

Modificador D: Polímero hidrocarbonado G

Modificador F: 30 % de polímero hidrocarbonado A en estireno

Modificador G: 30 % de polímero de cloropreno A en estireno

15

Carga: Mezcla de 1000 partes de carbonato cálcico calidad Camelwite y 5:

* Preparado a partir de una pasta análoga a la Pasta A pero sin contener catalizador de radicales libres.

TABLA IV

20

<u>Muestra</u>	<u>Impacto Izod con muesca (J/m de muesca)</u>	<u>Area (mm²) de la fisura por impacto</u>			
		<u>0,0565J</u>	<u>0,113J</u>	<u>0,226J</u>	<u>0,452J</u>
1	150	30	64	130	1
2	280	45	15	30	
3*					
4	240	35	110	132	1
25	5	250	25	9	120

* Esta muestra presenta áreas pegajosas, muchos huecos y una superficie tados significativos.

30

TABLA III

<u>/carga</u>	<u>Perbenzoato de ter-butilo</u>	<u>N,N'-m-fenilendimaleimida</u>	<u>Catalizador de radicales libres</u>	<u>Dispersión de óxido magnésico</u>	<u>Peso real en la mezcla</u>	<u>Peso real de muestra de fibra de vidrio cortada</u>
1	1,43	-	-	5,6	413	103,2
7	1,28	0,64	0,64	3,7	421	105,2
1	1,43	0,71	0,71	5,6	388	97
7	1,93	0,96	0,96	5,6	367	91,7
7	1,93	0,96	0,96	5,6	418	104,5

ado E

rocarbonado F en estireno

ado G

rocarbonado A en estireno

cloropreno A en estireno

bonato cálcico calidad Camelwite y 52 partes de estearato de cinc

náloga a la Pasta A pero sin contener N,N'-m-fenilendimaleimida ni ningún

TABLA IV

<u>Area (mm²) de la fisura por impacto Gardner, al impacto mostrado (J)</u>					
<u>0,0565J</u>	<u>0,113J</u>	<u>0,226J</u>	<u>0,339J</u>	<u>0,452J</u>	<u>0,565J</u>
30	64	130	168	255	180
45	15	30	80	190	144
35	110	132	120	126	182
25	9	120	98	156	168

josas, muchos huecos y una superficie muy mala. No fué posible obtener resul-

1 Aplicaciones industriales

5 Las composiciones de esta invención, especialmente las que contienen un reforzamiento de fibra de vidrio, pueden ser utilizadas en la manufactura de productos fuertes de poco peso, con excelentes características superficiales, tales como piezas para la carrocería de los automóviles, fornituras, cajas de aparatos, bandejas, etc.


Realización preferida

10 Aunque la mejor realización de esta invención, es decir, la composición individual de moldeo modificada con elastómero más preferida, dependerá de la aplicación final particular deseada y de la combinación específica requerida de propiedades para esa aplicación, la composición individual más preferida de esta invención está descrita con detalle en el
15 Ejemplo 14 como Muestra 5. Esta composición presenta la mejor combinación global de propiedades y procesabilidad. También es especialmente adecuada para aplicaciones en el automóvil.

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

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de una composición de éster insaturado para moldeo, conteniendo una carga, constituida por:

- 25 (a) 10-60 % en peso de una resina de moldeo polimerizable de un éster α, β -etilénicamente insaturado,
(b) 39-89 % en peso de un monómero polimerizable y
(c) 1-30 % en peso de un modificador elastomérico, cuyo procedimiento comprende someter a una reacción de polimerización el éster polimerizable con el monómero polimeri-
- 30
- 

1

zable, en presencia del modificador elastomérico y de 0,1 a 5 partes en peso por cada 100 partes de la composición de un iniciador de la polimerización, agregándose,

X

5

además, una carga inorgánica en particular⁵ en una proporción de 15-50 partes de carga por 100 partes de la composición.

10

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde la resina de moldeo está seleccionada entre el grupo formado por resinas de moldeo de poliéster y resinas de moldeo de éster vinílico.

15

3. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el modificador elastomérico está seleccionado entre el grupo formado por polímeros de cloropreno y polímeros hidrocarbonados.

20

4. Un procedimiento según la reivindicación 2, donde la resina de moldeo es una resina de moldeo de poliéster.

5. Un procedimiento según la reivindicación 3, donde el modificador elastomérico es un polímero de cloropreno y el polímero de cloropreno está seleccionado entre el grupo formado por homopolímeros de cloropreno, copolímeros de cloropreno con azufre, copolímeros de cloropreno con por lo menos un monómero orgánico copolimerizable y copolímeros de cloropreno-azufre y por lo menos un monómero orgánico copolimerizable, donde el cloropreno constituye por lo menos el 50 % del peso de los monómeros orgánicos que constituyen el copolímero.

25

30

6. Un procedimiento según la reivindicación 3, donde el modificador elastomérico es un polímero hidrocarbonado y el polímero hidrocarbonado está seleccionado entre el grupo formado por dipolímeros de etileno/propileno y copolímeros

1 de etileno, propileno y por lo menos un dieno no conjugado.

5 7. Un procedimiento según la reivindicación 3, donde el polímero hidrocarbonado está constituido por alrededor de 30-70 % en peso de etileno, alrededor de 20-60 % en peso de propileno y de 0 a 10 % en peso de por lo menos un dieno no conjugado.

10 8. Un procedimiento según la reivindicación 7, donde la composición contiene además hasta 2,5 partes en peso de por lo menos un coagente seleccionado entre el grupo formado por dimaleimidas y cianuratos de triálquilo por 100 partes de dicha composición.

15 9. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION DE ESTER INSATURADO PARA MOLDEO.

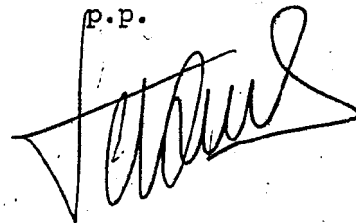
Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de treinta y ocho páginas mecanografiadas.

20

Madrid, 11 de Abril de 1.979

BERNARDO UNGRIA

P.P.



25

30

