

223339



223339

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE PRODUCTOS PLASTICOS REFORZADOS O DE OTRA NATURALEZA, REVESTIDOS DE CAPAS DE ACABADO SUPERFICIAL", a favor de MONTECATINI, soc. gen. per l'Industria Mineraria e Chimica, de nacionalidad italiana, domiciliada en MILAN, (Italia), via F. Turati, 18.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a la preparación, o aplicación, sobre productos de laminado en materias plásticas reforzadas, o sobre materiales estructurales de naturaleza generalmente fibrosa, de una composición de revestimiento termoendurente (es decir que se endurece hasta el momento en que se hace infusible por la acción de un catalizador, con o sin la acción de calentamiento), y que contiene un refuerzo, y un producto resinoso apto para polimerizar hasta el estado de infusibilidad, con o sin materias de carga inertes.

5.

10.

- 2 -

223339

- 4



En la técnica de moldeo de los plásticos reforzados (productos que resultan de las combinaciones de fibras de vidrio con resinas poliestéricas, epoxídicas, fenólicas, etc.), es sabido desde hace mucho tiempo que es posible evitar el inconveniente que estos productos presentan, de un acabado superficial insuficiente, mediante la aplicación por pulverización o con pincel, de una resina poliestérica, cargada por materias de carga inertes, haciendo endurecer en el molde por la acción de catalizadores y de calor, efectuando la operación de moldeo, seguidamente, sobre el molde así tratado, según los métodos aplicados en el moldeo de materias plásticas.

El producto que se obtiene recurriendo a esta medida, presenta un buen acabado superficial, en el sentido de que las fibras de vidrio del refuerzo no forman salientes en la superficie que por otra parte ofrece un aspecto liso, sin discontinuidades y sin poros. Sin embargo, la aplicación antes mencionada, no siempre conduce a resultados satisfactorios, porque hacen falta muchas estratificaciones sucesivas del material de revestimiento, debido a la fuerte tendencia a la formación de burbujas por contracción, manifestada por las resinas de poliésteres en general, cuando son distribuidas por pulverización o con pincel sobre un soporte metálico o en cualquier otro material, si bien los defectos provocados por el fenómeno (formación de burbujas por contracción) antes mencionado, pueden ser eliminados según se van manifestando por las cuidadosas estratificaciones sucesivas, antes mencionadas. Esto representa una pérdida de tiempo considerable, aparte del hecho que esta capa de revestimiento más o menos gruesa, presenta demasiada fragilidad y se agrieta a

223339

- 4 A



- menudo cuando la pieza revestida está sometida a esfuerzos mecánicos de cualquier índole. Otro inconveniente de la aplicación antes mencionada es representado por el hecho de que las composiciones de revestimiento de este género deben ser preparadas en el momento de su empleo, puesto que no ofrecen suficientes garantías para asegurar su empleo 10-15 días después de su preparación.
- 5.
- Los inconvenientes antes mencionados son eliminados en la práctica de esta invención; y además de ello, la invención puede ser aplicada al revestimiento de materiales estructurales de construcción, de precio bajo, de constitución generalmente fibrosa, con la finalidad de mejorar su superficie y de dar a los mismos, una solidez más grande, por ejemplo en la producción de paneles planos decorativos.
- 10.
- El objeto principal de la presente invención es la producción de una composición polimerizable a base de resina alquídica, no saturada, y de refuerzo a base de fibras de vidrio, que, si es aplicada por pulverización o con pincel a un soporte metálico o cualquier otro material, no presenta fenómenos de formación de burbujas por contracción del barniz, permitiendo la obtención de productos moldeados sobre el soporte así preparado, los cuales retienen sobre la superficie la capa aplicada anteriormente al soporte, sin que éste sea necesariamente demasiado grueso, aunque no se presenta motivo de queja por la formación de grietas, cuando estos productos son sometidos a esfuerzos mecánicos de toda clase. Esta resistencia mejorada a los esfuerzos mecánicos se manifiesta asimismo en el sentido de que el material así revestido, llega a su punto de rotura antes que el revestimiento. La composición que forma el objeto de la presente
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

4 -

223339

- 4



invención, presenta además una gran estabilidad al almacenamiento, si bien su empleo está garantizado incluso después de tres a cuatro meses de su preparación.

Estos productos, además, tendrán una resistencia mejorada al agua, y mejores características eléctricas. Otras ventajas resaltarán de la siguiente descripción.

5. El componente resinoso de la composición que forma el objeto de la presente invención es una mezcla que consiste en un compuesto acíclico que presenta uno o varios grupos vinilo, por ejemplo el estireno o el divinilbenceno, y una alquidorresina no saturada, que puede ser modificada con ayuda de un ácido dicarboxílico alifático, como el ácido adípico, sebácico, o por un ácido bicarboxílico aromático, o por el correspondiente anhídrido, como el ácido ftálico o el anhídrido ftálico. Los alcoholes no saturados o saturados, monovalentes, como el alcohol alílico y el alcohol decílico, y los ácidos no saturados o saturados monocarboxílicos, como los ácidos grasos del aceite de linaza y ácido esteárico, pueden utilizarse asimismo como modificadores de la resina.
10. Estas alquidorresinas pueden ser preparadas, como es sabido, haciendo reaccionar mezclas de alcoholes polihidro-
xílicos, como los glicoles, por ejemplo etilenglicol, dietilen-, propilen- y butilenglicol y glicerina, con ácidos dicarboxílicos no saturados, como ácido maleico, fumárico, o sus derivados o anhídridos no saturados, por ejemplo el anhídrido maleico. El componente inerte de la composición que forma el objeto de la presente invención, puede ser toda materia de carga disponible en el comercio. Esta materia puede ser fibrosa como la harina de madera o el amianto, o bien no fibrosa, como la arcilla, la mica, el talco, el carbonato
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



cálcico.

5. No obstante la presente invención se funda en el descubrimiento de que las ventajas antes mencionadas que ofrecen las composiciones para los revestimientos de acabado superficial, son también adquiridas si se recurre al empleo de un refuerzo consistente en fibras de vidrio molidas de una longitud variable de 0.5-2 mm, en la proporción de 0.5-20% en la composición antes reseñada.

10. Por otra parte estas fibras de vidrio aseguran mejores características mecánicas a la capa de acabado superficial y contribuyen a mantener en suspensión homogénea la eventual materia de carga inerte presente en la composición, incluso después de mucho tiempo de almacenaje.

15. Sin embargo, para asegurar una mayor estabilidad a la composición que forma el objeto de la presente invención, se puede adicionar a ésta inhibidores de polimerización del tipo fenólico, por ejemplo alfa-naftol y, más particularmente difenoles y polifenoles, como la hidroquinona.

20. Se hace endurecer la composición que forma el objeto de la presente invención, adicionando a la misma un catalizador del tipo peróxido, por ejemplo el peróxido de benzoílo, el peróxido de metiletiletona, y aplicándolo a un molde o un soporte calentado entre 70 y 150°C.

25. El endurecimiento de la composición que forma el objeto de la presente invención, también puede efectuarse, incluso sin la acción del calor, utilizando con los catalizadores del tipo peróxídico, aceleradores aptos para provocar el endurecimiento en frío del tipo naftenato cobáltico o del tipo amínico, como la dietil-anilina.

30. Los siguientes ejemplos se facilitan para ilustrar

-6-

223339

-4



la presente invención, no obstante, sin limitar de modo alguno su alcance.

E J E M P L O 1.

- Se mezcla 70 partes de alquidorresina no saturada
5. (obtenida por esterificación de 4 moles de propilenglicol, 3 moles de ácido fumárico y 1 mol de ácido adípico) con 25-30 partes de estireno. A la mezcla que de ello resulta se adiciona alrededor de un 0.01% de hidroquinona para asegurar una estabilidad suficiente al producto. Seguidamente se mezcla íntimamente y se pasa por una refinadora de tres cilindros:
10. 65 partes de la mezcla obtenida tal como se ha indicado antes, 26 partes de caolín, 5 partes de óxido de cinc,
15. 4 partes de fibras de vidrio molidas de 1 mm de longitud.

La pasta densa obtenida puede ser diluída con estireno monómero con la finalidad de aplicarla por pulverización (después de haber adicionado peróxido de benzoflona a razón de un 2% del total) a la superficie metálica de un molde calentado a 100°C. La composición aplicada alcanza instantáneamente el estado de gel, y la operación de moldeo que sigue puede efectuarse mediante el empleo de fibras de vidrio preformadas y de resina poliestérica según el sistema conocido de moldeo de materias plásticas reforzadas.

20.

25. E J E M P L O 2.

- 3 moles de dietilenglicol, 4 moles de anhídrido maleico, 1 mol de anhídrido ftálico, son llevados, bajo agitación y bajo una corriente de CO₂, hasta una temperatura de 200°C. Cuando la acidez del producto de esterificación ha alcanzado un valor de 45, se enfría. Seguidamente se añade
- 30.

228339

- 4



0.02% de hidroquinona y se disuelve el producto en estireno de manera que se obtiene una solución al 50%.

5. Se mezcla íntimamente y se hace pasar por una refinadora de tres cilindros 60 partes de la solución obtenida, 30 partes de carbonato cálcico precipitado, 7 partes de bióxido de titanio, 3 partes de fibras de vidrio molidas de 1 mm de longitud.

10. 3 partes de la composición así obtenida, 0.04 partes de naftenato cobáltico al 6%, 0.06 partes de peróxido de metiletilcetona, son mezcladas íntimamente y aplicadas inmediatamente mediante pincel a una placa metálica plana. Al cabo de alrededor de 10-15 minutos, la capa ha alcanzado el estado de gel. Seguidamente se aplica sobre ésta unas cuantas capas de tejido de vidrio impregnadas con resina de poliésteres catalizada, y se moldea bajo presión a una presión de 0.5-2 kg/cm² y a una temperatura de 90-100°C.

15. Después del endurecimiento de la resina poliésterica, se obtiene un producto laminado protegido superficialmente por una capa homogénea que esconde completamente la trama del tejido de vidrio empleado.

20. E J E M P L O 3.

25. Se prepara una alquidorresina, haciendo reaccionar en condiciones idénticas a las descritas en el ejemplo 2, 4 moles de anhídrido maleico, 4.25 moles de etilenglicol, 0.5 mol de ácidos grasos del aceite de linaza. Esta resina, adicionada de 0.02% de hidroquinona, es diluída con estireno de modo que se obtiene una solución al 35%.

30. Se mezcla íntimamente y se pasa por una refinadora de tres cilindros, 70 partes de la solución así obtenida, 25 partes de kieselgur, 5 partes de fibras de vidrio molidas



- 8 -

223339 - 4

a 2 mm de longitud. Seguidamente se mezcla íntimamente aplicando, tal como está descrito en el ejemplo 2, 3 partes de la composición así obtenida, 0.04 parte de naftenato cobáltico al 6%, 0.06 partes de peróxido de metiletilcetona.

5. E J E M P L O 4.

Se prepara una alquidorresina, haciendo reaccionar en condiciones idénticas a las descritas en el ejemplo 2, 5 moles de anídrido maleico con 4 moles de propilenglicol, y 2 moles de alcohol alílico y la resina así obtenida, a la cual se ha adicionado 0.01% de hidroquinona, es diluída con estireno de modo que se obtiene una solución al 50%. Mezclando esta solución con los mismos ingredientes del ejemplo 3 y en idénticas proporciones, se obtiene una composición que, por adición de naftenato cobáltico al 6% y de peróxido de metiletilcetona en las mismas proporciones que en el ejemplo 3, es aplicada tal como se describe en el ejemplo 2.

Eventualmente, el acabado superficial que se obtiene según los ejemplos 1, 2, 3 y 4, puede representar, asimismo, un excelente fondo para el barnizado ("primer"), para los barnices normales a base de nitrocelulosa o al horno, pues se elimina todos los pequeños poros y las irregularidades de superficie que se manifiestan sobre un artículo a base de poliéster reforzado, obtenido según los sistemas convencionales.

Este acabado puede representar, no obstante, una solución en sí, porque las pastas descritas en los ejemplos precedentes pueden ser coloreadas en cualquier tinte por adición de reducidos porcentajes de pigmentos o de colorantes apropiados. El acabado de la presente invención puede ser aplicado asimismo a materiales que no están constituidos necesariamente por materias plásticas reforzadas obtenidas



de resinas del tipo poliestérico, epoxídico, fenólico, etc.

Los materiales ordinarios que no presentan un aspecto decorativo, pueden ser mejorados superficialmente y, asimismo, vueltos más resistentes, a fin de obtener paneles con acabados parecidos a esmalte que resisten a los esfuerzos mecánicos.

5.

Se puede utilizar para esta finalidad, materiales generalmente de estructura fibrosa, como la madera, masonita, faesita, y los aglomerados de naturaleza análoga, el cemento fibroso (eternit).

10.

E J E M P L O 5.

La composición descrita en el ejemplo 2, es aplicada con pincel a una placa de vidrio. Después de la gelificación de la capa, se aplica a ésta una placa plana de eternit previamente mojada por la cara que ha de apoyarse sobre la capa, con la resina poliestérica catalizada mediante un catalizador del tipo peroxídico, y convenientemente acelerada. Se mantiene bajo una ligera carga durante un período de tiempo que es una función de la cantidad y del tipo de acelerador adicionado a la resina.

15.

20.

Por ejemplo, empleando resina poliestérica catalizada con un 2% de peróxido de metil-etilcetona, o acelerada por el 2% de naftenato cobáltico al 6%, se obtendrá el endurecimiento, se quita la placa de vidrio. El producto obtenido presenta un buen acabado superficial.

25.

La invención, en su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización, que difieran en detalle de las indicadas a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, llevarse a la práctica con los medios y aparatos más adecua-

30.



dos, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.

= . =

N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana

5. nº 10397 del 5 de Agosto de 1954.

1. Procedimiento para la fabricación de productos plásticos reforzados o de otra naturaleza, revestidos por capas de acabado superficial, caracterizado porque se utiliza una composición que consiste en una alquidorresina no saturada, mezclada con un arilcompuesto que presenta uno o varios grupos vinilo, una materia de carga inerte, del tipo orgánico, inorgánico, o mineral, un refuerzo constituido por fibras de vidrio molidas de una longitud de hasta 2-3 mm, teniendo dicho refuerzo la función de impedir fenómenos de formación de burbujas por contracción del barniz en el momento de aplicación mediante pincel o por pulverización de esta composición sobre soportes metálicos, o de cualquier otra naturaleza.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza una composición que consiste en una alquidorresina no saturada, mezclada con un arilcompuesto que presenta uno o varios grupos vinilo, un refuerzo formado por fibras de vidrio molidas de una longitud de hasta 2-3 mm, teniendo éste la función de impedir fenómenos de formación de burbujas por contracción del barniz en el momento



de la aplicación mediante pincel o por pulverización de esta composición a soportes metálicos, o de cualquier otra naturaleza.

5. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque en la composición antes mencionada, el refuerzo formado por las fibras de vidrio está presente en el porcentaje de hasta un 20% sobre el total de la composición.
10. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se adiciona a la composición antes mencionada, inhibidores de polimerización del tipo fenólico, como el alfa-naftol, y particularmente difenoles y polifenoles, como la hidroquinona.
15. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque a la composición antes mencionada, se agrega aceleradores, aptos para provocar el endurecimiento en frío, del tipo de naftenatos metálicos y del tipo amínico con peróxidos orgánicos.
20. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se adiciona a la composición antes mencionada catalizadores del tipo de los catalizadores orgánicos, aptos para provocar el endurecimiento por la acción del calor.
25. 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque los productos de resina de poliéster, epoxídicas, fenólicas, etc., reforzados con fibras de vidrio, en la forma de napa, de tejido o de "roving", son revestidos en su superficie por la composición descrita en las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 6, y esta composición es aplicada por
30. pulverización o con pincel sobre el molde para formar estos

- 12 -

228339 - 4



productos antes de la operación real de moldeo, manteniendo el molde, en el momento de aplicación, a temperaturas de 70-105°C.

5. 8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque los productos a base de resinas poliéstericas, epoxídicas, fenólicas, etc., reforzados por fibras de vidrio en forma de napa, tejido o "roving", son revestidos superficialmente con la composición descrita en las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5, y esta composición es aplicada por pulverización o mediante pincel en el molde para formar estos productos antes de las operaciones de moldeo real, manteniendo el molde, en el momento de la aplicación, a temperatura ambiente.
10. 9. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 3, caracterizado porque los materiales estructurales y particularmente los de estructura fibrosa, son revestidos superficialmente con la composición descrita en las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 6, aplicando esta composición por pulverización o con pincel en soportes metálicos o de cualquier otra naturaleza mantenidos a elevadas temperaturas (de 70 a 150°C), aplicando por presión el material antes mencionado sobre la capa antes aplicada de modo que se retiene al final de la operación en la superficie una capa de acabado.
15. 10. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 3, caracterizado porque los materiales estructurales y particularmente los de estructura fibrosa son revestidos superficialmente con la composición descrita en los extremos 1, 2, 3, 4, 5, aplicando esta composición por pulverización o con pincel a soportes metálicos o de cualquier otra naturaleza, mantenidos a temperatura ambiente, aplicando por pre-
- 20.
- 25.
- 30.

223339



si6n el material antes mencionado a la capa anteriormente aplicada, para retener al final de la operaci6n en su superficie una capa de acabado.

5. 11. Procedimiento para la fabricaci6n de productos pl6sticos reforzados o de otra naturaleza, revestidos de capas de acabado superficial.

Seg6n se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de trece hojas, foliadas y escritas a m6quina por una sola cara.

Madrid, a 4 de Agosto de 1955.

MONTECATINI, soc. gen. per
l'Industria Mineraria e Chimica.

p.a.

JAIME ISERN MIRALLES
P. P.