

276278

276278



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

formulada el 7 de Abril de 1962, con el Núm. 276.278

en

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHEIDEANSTALT VORMALS ROESSNER, entidad alemana, establecida en Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt (Main), República Federal Alemana, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MATERIALES
SINTETICOS REFORZADOS"

Son ya conocidas desde hace tiempo piezas moldeadas, como planchas y semejantes, que se preparan a partir de resinas sintéticas reforzadas con fibra de vidrio. En lugar de las fibras de vidrio se han empleado también para la misma finalidad, fibras sintéticas. Para la fabricación de tales piezas moldeadas se parte de tejidos, esterillas o semejantes, las cuales se recubren o impregnan, primeramente con resinas de poliéster no saturadas, eventualmente junto con otros compuestos orgánicos polimerizables, como estírol, metacrilato de metilo y semejantes, o con resinas epoxi. El

276278



endurecimiento final de estos productos se puede realizar con ayuda de catalizadores, por la acción de la temperatura, y por irradiación con luz ultravioleta. También es posible realizar el endurecimiento final a la temperatura ambiente, lo cual va acompañado de ciertas ventajas, como es un acabado racional. Pero, por otra parte, este tipo de endurecimiento trae consigo también dificultades considerables. Este es el caso, especialmente, en la fabricación continua de las piezas molleadas, estando acondicionada por el tiempo de solidificación limitado de la mezcla del compuesto monómero polimerizable y del polímero, adicionada con el catalizador y el acelerador. Otra dificultad que aparece aquí con mucha frecuencia, es la mala adherencia de la resina sintética sobre las fibras. Para remediar esto en lo posible, es conocido tratar previamente de alguna forma las fibras de vidrio. En este aspecto, entra en consideración la aplicación de óxido de cobre a las fibras, y la reducción final a cobre metálico, así como el tratamiento con silanos o medios adhesivos catiónicamente activos.

Alemás se ha sabido conseguir una mejor unión de las fibras de vidrio con la resina sintética, de manera que la polimerización empiece en la superficie del vidrio. A este fin se aplicaron peróxidos sobre las fibras de vidrio, mientras se añadía a la resina el acelerador. De este modo se puede disminuir la absorción de agua del producto preparado y aumentar su resistencia al agua. En este procedimiento apareció como desventaja un aumento de los tiempos de endurecimiento, apareciendo, además, el peligro de un endurecimiento inferior a causa de una localización del endurecimiento en las proximidades del vidrio.

276278

20



En la preparación de materiales sintéticos reforzados por medio de fibras sintéticas o de fibras de vidrio, a base de esteres de los ácidos polimetacrílico y poliacrílico, se ha propuesto ya aplicar primero sobre las fibras, tejidos, esterillas, cordones y semejantes, que sirven para reforzar, un compuesto que contiene un átomo de cloro lábil y eventualmente otros componentes del sistema acelerador, tratar acto seguido estas fibras, esterillas y tejidos, con la masa que forma la resina sintética, la cual debe contener un catalizador peroxídico, y endurecerlas finalmente a continuación.

Ahora se ha encontrado que se pueden evitar las dificultades y desventajas arriba mencionadas en la fabricación, pero especialmente en la fabricación continua, de materiales sintéticos a base de esteres del ácido polimetacrílico o poliacrílico o de poliesteres no saturados, utilizando como catalizadores compuestos peroxídicos y aminas, y reforzadas por medio de fibras sintéticas o de fibras de vidrio, si se tratan las fibras, tejidos, esterillas, cordones y semejantes, que sirven para reforzar, primeramente con una N-dialcohololamina, la cual por lo menos contiene un radical aromático y/o con una amina aromática terciaria, cuyo punto de ebullición sea superior a $\pm 230^{\circ}\text{C}$, se aplica entonces la masa formadora de resina sintética, y se termina de endurecer ésta, según un procedimiento conocido. El endurecimiento final puede tener lugar tanto a la temperatura ambiente como a temperaturas más elevadas.

La masa formadora de resina sintética puede consistir, bien en un éster monómero (A) del ácido acrílico o metacrílico, preferentemente un éster metílico del ácido metacrílico, o bien en una resina de poliester no saturada (B). Pero,

276278



en ambos casos, debe contener por lo menos un catalizador peroxídico distribuidor de la manera más uniforme posible.

Entre las aminas que se aplican sobre las fibras, tejidos esterillas, cordoncillos y semejantes, se utilizan preferentemente las N-dialcohololaminas. Ejemplos de estas aminas son la dietilol-p-toluidina, diisopropilol-p-toluidina y semejantes. Al otro grupo de aminas, cuyo punto de ebullición debe ser más elevado que + 230°C, pertenecen, por ejemplo, compuestos como el tetrametildiaminodifenilmetano, éster diacético de la dietilol-p-toluidina, N-ter-butilol-N-metilaniлина y semejantes. Las aminas arriba mencionadas pueden ser introducidas aisladamente o en mezcla. Eventualmente, pueden también aplicarse a las esterillas y semejantes, juntamente con compuestos que contienen un átomo de cloro lábil. La insensibilidad a la oxidación de las aminas utilizadas, es una condición evidente. La aplicación de las aminas arriba mencionadas, puede tener lugar de acuerdo con un procedimiento conocido, como impregnación, nebulización, etc., y convenientemente con un secado final. Se utilizan, preferentemente, en forma de una solución. Como medio disolvente pueden utilizarse todos los materiales que sean volátiles y capaces de disolver las aminas. Son ejemplos el metacrilato de metilo, acetato de metilo, acetona, metanol y agua.

Es evidente que al aplicar las aminas es preciso atender a no eliminar en lo posible los medios de acabado, afinado y apresto, así como aglomerantes, de que están provistas las esterillas. Esto puede ocurrir, en primer lugar, por medio de una experta elección de los medios disolventes utilizados. Así se notan suaves y sueltas, por ejemplo, las esterillas que han sido impregnadas utilizando metanol o agua,

276278

20



mientras que, por otra parte, utilizando por ejemplo metacrilato de metilo o acetato de metilo como medios disolventes, se puede comprobar un ligero endurecimiento.

Después de este tratamiento, las aminas se encuentran muy finamente distribuidas sobre la superficie de las fibras, tejidos, esterillas, cordoncillos y semejantes. Las fibras así tratadas, son muy inalterables, pudiendo almacenarse durante casi cualquier periodo de tiempo.

Son conocidos los compuestos peroxídicos, utilizados como catalizadores en el procedimiento según la invención. A este grupo pertenecen todos los peroxidos orgánicos, como el peroxido de benzoilo y semejantes. Pueden ser añadidos, ventajosamente, junto con hidroperóxidos, también conocidos.

Como fibras de refuerzo se utilizan, preferentemente, fibras de vidrio. Pero, también son utilizables fibras sintéticas, como fibras de poliamida y fibras de poliéster y fibras naturales, así como los tejidos, esterillas, cordoncillos y semejantes, preparados a partir de éstas. Es conveniente, además, en el procedimiento de acuerdo con la invención, no utilizar las masas formadoras de resina por sí solas, sino en mezcla con otro material polímero (B) y/o con otro compuesto (C) orgánico polimerizable monómero. Los polimerizados (B) abarcan, especialmente, los esteres polímeros de los ácidos acrílico o metacrílico. Pueden estar presentes en la mezcla en cantidades de hasta 50%. A los compuestos monómeros (C) pertenecen, especialmente, el estireno, acetato de vinilo, acrilonitrilo, viniltolueno, ftalato de dialilo, metacrilato de alilo y, en general, agentes de reticulación, como dimetacrilato de etilenglicol, cianurato de trialilo, divinilbenceno y otros. Estos últimos materiales pueden ser añadidos en cantidades de hasta un

276278



40%, y los compuestos (C) en cantidades de hasta el 80%.

Los esteres monómeros (A) del ácido acrílico o metacrílico, se añaden, convenientemente, en forma siruposa, por ejemplo, como mezcla con los polímeros correspondientes. Asimismo, es conveniente con frecuencia utilizar al mismo tiempo el éster monómero(A) en estado de polimerización iniciada. Preferentemente, se utiliza una mezcla de monómero(polímero de esteres del ácido acrílico o metacrílico, especialmente de metacrilato de metilo, la cual contiene desde aproximadamente 30 hasta 40% de polimetacrilato de metilo, y que ha sido preparada según un procedimiento conocido (patente belga 572.359 y patente francesa 1.221.537) en una reacción denominada "en vasija única", preferentemente utilizando un regulador que contiene azufre, por ejemplo, un mercaptano o sus derivados, o en presencia de un catalizador formador de radicales, como dinitrilo del ácido azodiisobutírico. Además, se pueden añadir colorantes y materiales de carga o cargas en forma de polvo de naturaleza orgánica o inorgánica.

Como se ha indicado ya, las tintas se aplican, de acuerdo con el procedimiento de la invención, sobre la superficie de las fibras, esterillas, tejidos, cordoncillos y semejantes, en forma finamente dividida. En contraposición a los procedimientos conocidos hasta ahora, en los que se añadía sobre la esterilla el compuesto peroxídico, en el caso presente se trata de productos capaces de ser almacenados. Por otra parte, la masa formadora de resina sintética, que contiene solamente el catalizador peroxídico, es asimismo capaz de ser almacenada, pudiendo, en efecto, ser almacenada esta masa durante varias semanas a la temperatura ambiente, y a temperaturas más bajas, durante varios meses.

276278



Al aplicar estas masas sobre las fibras, entran en contacto entre sí las aminas y los catalizadores peroxídicos, de manera que se hace posible un endurecimiento final muy rápido. Este endurecimiento final se puede realizar con buen éxito a la temperatura ambiente y, también, a temperaturas poco más elevadas. Como otra ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención, es de mencionar el hecho de que la polimerización parte de las fibras, consiguiéndose, de este modo, un anclaje de la resina sintética sobre la fibra.

Debido a que, además, el peroxido está uniformemente distribuido en la masa de resina sintética, se facilita mucho el posterior endurecimiento, sin que exista ningún peligro de surendurecimiento. Los productos preparados según este procedimiento, muestran una unión muy buena entre fibra y resina, mejorándose mucho, con ello, la resistencia a los agentes atmosféricos y la resistencia en húmedo.

La preparación de materiales sintéticos reforzados con fibras, empleando el endurecimiento en caliente, va unida, en general, a la ventaja de un gran tiempo de gelificación ya que la masa formadora de resina contiene solamente un peróxido como catalizador. Desgraciadamente, en este procedimiento tiene importancia el hecho de que se necesitan grandes gastos para la aplicación de temperatura y para su regulación exacta. Esto es cierto en mayor grado, en la preparación de grandes piezas de construcción. Frente a ello, un procedimiento que puede realizarse empleando el endurecimiento en frío, se caracteriza por la facilidad de su realización. En el procedimiento de acuerdo con la invención, tiene importancia favorable, además, el hecho de que la bondad de los productos preparados corresponde a la de aquellos fabricados

276278

20



por el procedimiento del endurecimiento en caliente. En el presente procedimiento desaparece, además, el corto tiempo de gelificación. Esto es especialmente ventajoso en la preparación de grandes cantidades. Del mismo modo, cuando en el procedimiento de acuerdo con la invención, deba ser la dureza inicial en algun punto algo más reducida, esto carece de importancia, debido a que el peróxido que está bien distribuido en la mezcla puede proporcionar un considerable endurecimiento posterior.

10. Por lo demás, el procedimiento de acuerdo con la invención puede ser también, ventajosamente realizado empleando presión y/o temperaturas más elevadas. Aquí se debe hacer constar como ventaja digna de mención, que las temperaturas se pueden mantener más bajas que en el endurecimiento en caliente de tipo corriente, no sobrepasándose, en efecto, en general, las temperaturas de 100°C. Este tipo de endurecimiento final tiene lugar preferentemente a temperaturas de 50 a 70°C, mientras que de otro modo han sido necesarias temperaturas desde 100 hasta aproximadamente 150°C. De este modo, se facilita especialmente la fabricación de piezas de paredes gruesas, debido a que no es de temer una formación de burbujas, ya que en el procedimiento de acuerdo con la invención no se alcanza el punto de ebullición de los monómeros presentes en la mezcla formadora de resinas. Además, se obtiene aquí una mejor unión entre la resina sintética y la fibra de vidrio. Como consecuencia del tiempo de endurecimiento extraordinariamente corto, es posible una expulsión más rápida de las piezas terminadas.

Las cantidades en que se añaden los compuestos peroxídicos y las aminas, son conocidas de otros procedimientos

276278



de polimerización. Sin embargo, en los casos presentes, se recomienda utilizar los compuestos peroxídicos en cantidades de desde 0,5 hasta 3% con relación a la porción formadora de resinas, los hidroperóxidos en cantidades de hasta 1,0%, y las aminas en cantidades de hasta 1,0% con relación a la porción formadora de resinas. Si se refieren las cantidades al tejido utilizado, debe considerarse el tipo de producto a fabricar, ya que es conocido que la parte de tejido asciende a 25 - 35% en la fabricación de placas por ejemplo, mientras que en la fabricación de piezas prensadas o semejantes, puede constituir del 60 hasta el 80%.

Además, el procedimiento de acuerdo con la invención está especialmente indicado para la fabricación continua de materiales sintéticos reforzados por fibras, pudiéndose realizar de una manera continua tanto la impregnación con la amina como la aplicación de las masas formadoras de resina. Así, por ejemplo, la banda de fibras puede ser llevada, con ayuda de pares de rodillos, sobre o a través de un recipiente en forma de cuba o tina, que contiene la solución de amina o la masa formadora de resina, o puede ser goteado, rociado o chorreado desde arriba, con la solución de la amina o de la masa formadora de resina procedente de un tanque, por medio de una instalación de pulverización que puede tener, eventualmente, un cabezal mezclador. Del mismo modo, es también posible aplicar la masa en forma de una película. Al mismo tiempo, el producto a fabricar puede ser provisto continuamente de una hoja acompañante.

En la siguiente tabla se reproducen los resultados de algunos ensayos que han sido conseguidos en la realización del procedimiento de acuerdo con la invención. Para ello se

276278

20



empapan esterillas de fibra de vidrio (GEVETEX 600/116, producto comercial de la firma Aachen-Gerresheimer-Textilglas GmbH-Gevetex; una esterilla de seda de vidrio, exenta de álcali, con silano, de un peso de 600 g/m^2) con 120 ml por cada 100 g de peso, de una solución de 1,6 g de una amina, se secan y, después de un tiempo de almacenamiento indicado en la tabla, se tratan con diversas masas formadoras de resinas, y se terminan de endurecer. Las masas formadoras de resina contienen por cada 100 g, 3 g de peróxido de benzoilo (al 50% en ftalato de dibutilo). Unicamente en el ensayo número 5, se utiliza como tejido de vidrio, Fategon 600 (producto comercial de la firma Kierzinger y Co., Neustadt), así como 2,5 g de la amina indicada. Los tiempos de polimerización se midieron a la temperatura ambiente.

276278
276278

Masas ⁱ

Jarabe

- MMA preparado según la
- patente belga 572.359 o la
patente francesa
1.221.537

Nº	Amina	Medio disolvente	Envejecimiento de la esteri- lla impregna- da	Días
1.	Dietilol-p-to- luidina	Metacrilato de me- tilo	1 21	
2.	Diisopropilol- -p-toluidina	Metacrilato de me- tilo	1 21 30	
3.	Diisopropilol- -m-toluidina	Metacrilato de me- tilo	1 21	
4.	Di-n-butilol- -p-toluidina	Metacrilato de me- tilo	1 21	
5.	Diisopropilol -p-toluidina	Metanol	8 24	
6.	Tetrametildia- minodifenilme- tano	Metacrilato de me- tilo	35 45 1 21	
7.	Ester diacético de la dietilol- -p-toluidina	Metacrilato de me- tilo	1 21	
8.	N-ter-butilol- -N-metilanilina	metacrilato de me- tilo	1 21	



madoras de resina

IMA contiene 30% de Flexigum M 345 (producto comercial de la firma Röhm & Haas Darmstadt)

Resina de poliéster no saturada, conteniendo 30-32% de monoestireno PALATAL P 6 (producto comercial de la BASF)

mpo de po- erización	Envejecimien- to de la este- rilla impreg- nada	Tiempo de polimeriza- ción	Envejecimiento de la esteri- lla impregna- da	Tiempo de poli- merización
ntos	Días	Minutos	Días	Minutos
25 20	8	35	6	6
25 30 20	8	45	6	5
40 15-50	8	80	6	14
15 20	8	45	6	8
25 18 20 20	-	-	-	-
25 30	8	33	6	5
100 120	8	210	6	30
55 120	8	130	6	20



5 Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Introducción por DIEZ años, son los siguientes:

1.^o.- Procedimiento para la preparación de materiales sintéticos reforzados por fibras sintéticas o fibras de vidrio, a base de esteres del ácido polimetacrílico o poliacrílico
10 o de poliesteres no saturados, empleando compuestos peroxídicos y aminas como catalizadores, caracterizado por que las fibras, tejidos, esterillas, cordoncillos y semejantes, que sirven para reforzar, se tratan, primeramente, con una N-dialcohololemina que contiene por lo menos un radical aromá-
15 tico, y/o con una amina terciaria aromática cuyo punto de ebullición es más elevado de + 230°C, se aplica, a continuación, como masa formadora de resina, bien un éster monómero (A) del ácido acrílico o metacrílico, o un poliéster no saturado (D) que contiene, por lo menos, un catalizador peroxídico, así como eventualmente hasta el 50% de un material polí-
20 mero (B), y/o hasta el 80% de un compuesto orgánico monómero, polimerizable, y, a continuación, se endurece.

2.^o.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado por que el endurecimiento final se realiza a la temperatura ambiente o a temperaturas por debajo de los 100°C, preferen-
25 temente, a 50-70°C.

3.^o.- Procedimiento según los puntos 1 ó 2, caracterizado por que como éster monómero (A), se utiliza éster metílico del ácido metacrílico.

30 4.^o.- Procedimiento según los puntos 1 a 3, caracterizado

276278

20



por que como material polímero (B), se utilizan éster metílico del ácido polimetacrílico o del ácido poliacrílico, solos, o en mezcla.

5º.- Procedimiento para la preparación de materiales sintéticos reforzados.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 20 JUN 1962

P.A.

Alberto de Larrea
Por Poder