

79

P.- 22.598



276279

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. 276.279

e n

E S P A Ñ A

por D I E Z años

a nombre de DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHEIDEANSTALT VOR-
MALS ROESSLER, entidad alemana, establecida en Weissfrauen
strasse 9, Frankfurt (Main), República Federal Alemana.

por:

" PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MASAS
SINTETICAS A BASE DE ESTERES DEL ACIDO PO-
LIMETACRILICO O POLIACRILICO "

Son conocidas ya desde hace tiempo las -
piezas moldeadas, como planchas y semejantes, que se pre-
paran a partir de resinas sintéticas reforzadas con fi-
bra de vidrio.- También han sido ya utilizadas fibras -
5 sintéticas, para la misma finalidad, en lugar de las fi-
bras de vidrio.- Para la fabricación de tales piezas --
moldeadas se parte de tejidos, esterillas o semejantes, -
los cuales se impregnan o se recubren, en primer lugar, -
con resinas de poliéster no saturadas, eventualmente jun-
10 to con otros compuestos orgánicos polimerizables, como -



estireol, metacrilato de metilo y semejantes, o con resinas epoxi.- El endurecimiento final de estos productos se puede conseguir con ayuda de catalizadores, con la -- cooperación de aceleradores, por la acción de la temperatura y por irradiación con luz ultravioleta.- También es posible realizar el endurecimiento a la temperatura ambiente, lo cual va unido a ventajas positivas, como es un acabado racional.- Pero este tipo de endurecimiento lleva consigo, por otra parte, dificultades considerables.

5
10 Este es el caso, especialmente, en la fabricación continua de las piezas moldeadas, estando condicionada por el tiempo de gelificación limitado de la mezcla de compuestos monómero polimerizable y polímero, provista del catalizador y del acelerador.- Como otra dificultad más aparece aquí con mucha frecuencia, la mala adherencia de la resina sintética sobre las fibras.- Para remediar esto en lo posible, es conocido tratar previamente las fibras de vidrio de alguna manera.- Para ello entra en consideración la aplicación de óxido de cobre sobre las fibras y la reducción subsiguiente a cobre metálico, así como el tratamiento con silanos o medios adhesivos catiónicamente activos.

15
20
25 Además ha sido divulgado el medio de conseguir una mejor unión de las fibras de vidrio con la resina sintética, haciendo que la polimerización parta de 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 podía disminuir la absorción de agua del producto preparado y se podía
30 aumentar la estabilidad al agua.- En este procedimiento



apareció la desventaja de un alargamiento de los tiempos de endurecimiento, y, además, surgió el peligro de un endurecimiento inferior a causa de una localización del endurecimiento en las proximidades del vidrio.

Ahora se ha encontrado que se pueden evitar las dificultades y desventajas arriba señaladas para la fabricación, pero especialmente para la fabricación -- continua, de materiales sintéticos reforzados por medio de fibras sintéticas o de fibras de vidrio, a base de esteres del ácido polimetacrílico o poliacrílico, utilizando catalizadores y sistemas aceleradores conocidos, si se tratan primero las fibras, tejidos, esterillas y semejantes que sirven para reforzar, con uno o más componentes de un sistema acelerador y, a continuación, se aplica la masa (A) reformadora de resina sintética.- Esta masa formadora de resina sintética debe contener un catalizador peroxídico distribuido uniformemente.- Finalmente, al aplicar la masa, puede tener lugar el endurecimiento final según un procedimiento conocido.

El acelerador, con el que se trata la fibra, debe consistir, por lo menos, en un compuesto que -- contenga un átomo de cloro lábil.- Al mismo tiempo, se pueden aplicar sobre las fibras otros componentes de sistemas aceleradores conocidos, especialmente compuestos de cobre.- A estos pertenecen, además, compuestos de azufre orgánicos, como alfa-aminosulfonas, alfa-oxisulfonas y -- mercaptanos.- De entre estos materiales, se añaden, preferentemente, alfa-amino, sulfonas que contengan por lo -- menos un radical aromático, y mercaptanos.- Además, a este fin pueden utilizarse sales del ácido sulfínico con bases orgánicas.



La aplicación de los materiales arriba -
mencionados puede tener lugar según un procedimiento cono-
cido, como impregnación, pulverización, etc., y convenien-
temente, con un secado subsiguiente.- Los materiales se
5 utilizan, preferentemente en forma de una solución.- Co-
mo medio disolvente pueden utilizarse todos los materia-
les que sean volátiles y capaces de disolver los accelera-
dores.- Son ejemplos, el metacrilato de metilo, acetato
de metilo, acetona, metanol y agua.

10 Evidentemente, al aplicar el acelerador -
hay que atender a no eliminar los medios de acabado, afi-
nado y apresto, así como los medios de ligazón, de que es-
tá provista la esterilla.- Esto puede ocurrir, en primer
lugar, por medio de una elección experta del medio disol-
15 vente utilizado.- Así se advierten blandas y sueltas, --
por ejemplo, las esterillas que han sido impregnadas uti-
lizando por ejemplo metacrilato de metilo o acetato de me-
tilo como medio disolvente, se puede comprobar un ligero
endurecimiento.

20 Después de este tratamiento, los materia-
les quedan muy finamente distribuídos sobre la superficie
de las fibras, tejidos, esterillas y semejantes.- Las fi-
bras así tratadas son muy estables y capaces de ser almace-
nadas durante casi cualquier duración.

25 Como compuestos de cobre se pueden emplear
las más diversas clases de sales y complejos de cobre.- -
Preferentemente, se emplean compuestos orgánicos de cobre,
los cuales, como el naftenato de cobre, son fácilmente so-
lubles en el monómero.- Se utilizan en pequeña cantidad,
30 preferentemente en cantidades de partes por millón, con -



relación a la masa formadora de resina (A).

A los compuestos que contienen un átomo de cloro lábil, pertenecen, por ejemplo, el ácido clorhídrico y sus sales, especialmente de bases orgánicas, -- por ejemplo de aminas terciarias.- Además, se pueden -- utilizar para la misma finalidad tetracloruros y compuestos de acuerdo con las patentes españolas 276.276 y -- 276,275 (derivados de betaína y de hidroxilamina).

Como fibras de refuerzo se emplean, preferentemente, las fibras de vidrio,- Pero, también son utilizables con buen éxito las fibras sintéticas, como las fibras de poliamida y las fibras de poliéster, y las fibras naturales, así como los tejidos, esterillas, cordoncillos y semejantes fabricados a partir de éstas.

La masa formadora de resina (A) debe consistir, en esencia, de acuerdo con el procedimiento según la invención, en un éster monómero del ácido acrílico o metacrílico, utilizándose, preferentemente, éster metílico del ácido metacrílico.

Estas masas se utilizan, convenientemente, en forma siruposa.- Preferentemente, pueden contener adicionalmente hasta un 50% de un material polímero (B).- A este grupo de materiales pertenecen, preferentemente, los polimerizados del éster del ácido acrílico o metacrílico.- Además, se pueden emplear también con ventaja mezclas con resinas de poliéster no saturado.- Asimismo, es conveniente con frecuencia utilizar al mismo tiempo una parte de la masa formadora de resina (A) en un estado de polimerización ya iniciada.- Preferentemente, se utiliza una mezcla de monómero/polímero de meta-



crilato de metilo, que contiene hasta 30% aproximadamen-
te de metacrilato de polimetilo y que ha sido preparada
según un procedimiento conocido (patente belga 572.359 y
patente francesa 792.106) en una llamada "reacción en un
vaso", preferentemente utilizando un regulador que con-
tiene azufre, por ejemplo, de un mercaptano o de sus de-
rivados.

En muchos casos, es ventajoso, además, -
añadir otros compuestos orgánicos monómeros polimeriza-
bles (C), como estírol, acetato de vinilo, acrilonitrilo,
viniltolueno, ftalato de dialilo, metacrilato de alilo y,
en general, agentes de reticulación, como dimetacrilato
de etilén-glicol, cianurato de trialilo, divinilbenzol y
otros.

Las masas formadoras de resina (A) deben
contener como componente indispensable, un compuesto pe-
roxídico, preferentemente, un peróxido orgánico, even-
tualmente junto con un hidroperóxido.- Pero, al mismo
tiempo pueden estar presentes en la masa todavía otros -
componentes de un sistema acelerador conocido.- A estos
pertenecen todos los compuestos mencionados más arriba,-
con la excepción de aquellos compuestos que llevan un --
átomo de cloro lábil.- Además de estos compuestos, se -
pueden aplicar sobre la fibra, o añadir a la masa de re-
cubrimiento (A), todos los componentes del sistema acele-
rador pero, especialmente, los compuestos de azufre y de
cobre, a elegir según la clase de la mezcla de polimeri-
zación.

Como se ha indicado ya, según el proce-
dimiento de la invención, se aplican el o los acelerado-



22

res sobre la superficie de las fibras, esterillas, tejidos, madejas y semejantes, en forma finamente dividida.- En contraposición al procedimiento conocido hasta ahora, en el que el compuesto peroxídico se explicaba sobre la esterilla, en el caso presente se trata de productos almacenables.- Por otra parte, también es igualmente almacenable la masa formadora de resina (A) que contiene sólo el catalizador peroxídico y eventualmente una o más partes del sistema acelerador, pudiéndose almacenar, en efecto, esta masa, durante varias semanas a la temperatura ambiente y durante algunos meses a temperaturas más bajas. Por ejemplo, 100 gramos de una masa de metacrilato de metilo siruposa que contenía 1,6 ml de perbenzoato de terbutilo (al 50% en ftalato de dimetilo) y 0,2 gramos de bis (tolilsulfonmetil)amina (al 50% en ftalato de dibutilo), estaban inalterados todavía al cabo de 58 días.

Al aplicar estas masas sobre las fibras, entran en contacto los componentes del acelerador 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 una temperatura muy poco más elevada.- Como otra ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención, es de mencionar el hecho de que la polimerización parte de las fibras, consiguiéndose así un anclaje por contracción de la resina sintética sobre las fibras.- Debido a que, además, el peróxido está uniformemente distribuido en la masa de resina sintética, se facilita mucho el endurecimiento posterior y no existe ningún peligro de endurecimiento inferior.- Los produc-



tos preparados de acuerdo con este procedimiento, muestran una unión muy buena entre fibra y resina, lo cual mejora mucho la resistencia a los agentes atmosféricos y la resistencia en húmedo.

5 La fabricación de materiales sintéticos reformados con fibras, utilizando el endurecimiento en caliente, está unida en general a la ventaja de un tiempo de gelificación grande, ya que la masa formadora de resina sintética contiene como catalizador, sólo un peróxido.- Desgraciadamente, en este procedimiento tiene importancia el hecho de que se necesitan grandes gastos para la aplicación de la temperatura y para su regulación exacta.- Esto es cierto en mayor grado, en la fabricación de grandes piezas de construcción.- Por el contrario, un procedimiento que se realiza utilizando el endurecimiento en frío, se caracteriza por la facilidad de su realización.- En el procedimiento de acuerdo con la invención tiene, además, una importancia favorable el hecho de que la bondad de los productos fabricados corresponde a la de aquellos que han sido formados según un procedimiento de endurecimiento en caliente.- En el procedimiento presente es superfluo, además, el corto tiempo de gelificación, aunque se trata de un endurecimiento en frío.- Esto es especialmente ventajoso en la elaboración de grandes cantidades.- Esto carece así de importancia, incluso cuando, en el procedimiento de acuerdo con la invención, deba ser algo más baja la dureza inicial - en cualquier punto, debido a que el peróxido que está bien distribuido en la mezcla está en situación de proporcionar un endurecimiento posterior considerable.

10

15

20

25

30



Los componentes de los catalizadores o sistemas aceleradores utilizados en el procedimiento de acuerdo con la invención, son conocidos.- También han sido ya descritas varias veces las cantidades en que deben añadirse éstos de una manera ventajosa.- En el caso presente se recomienda, sin embargo, utilizar los peróxidos, con relación a 100 g de la masa formadora de resina, en una cantidad de 0,5 a 2,0%, los hidroperóxidos hasta 1,0%, los compuestos de azufre orgánicos hasta 0,5%, los compuestos de cobre en cantidades de 10 a 3000 gammas y los compuestos que contienen un átomo de cloro lábil, en cantidades de 0,01 a 0,5%.- Si se refieren las cantidades al tejido utilizado, debe tenerse en cuenta la clase del producto a fabricar, ya que es conocido que la porción 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 con fibra, pudiéndose realizar de una manera continua, tanto la impregnación con el acelerador, como también la aplicación de la resina sintética.- De este modo, puede hacerse avanzar la tira de fibras con ayuda de pares de rodillos, sobre o a través de un recipiente en forma de tina o artesa, y, al mismo tiempo, desde arriba, gotear, nebulizar o regar con la solución del acelerador o con la de la masa formadora de resina procedente de un tanque de una instalación de pulverización, la cual puede tener --



eventualmente un cabezal mezclador.- Del mismo modo es también posible la aplicación de la masa en forma de una película.- Simultáneamente, el producto a fabricar puede ser provisto continuamente con una hoja aneja.

E J E M P L O 1

Una esterilla de fibra de vidrio (esterilla acrílica de la firma Owens-Corning, E.U.A.) se empa-
pa con 20 ml de metacrilato de metilo monómero y 0,5 ml de una solución que contiene 1 g de clorhidrato de fenil-
etildibutilamina y 9 ml de monoestírol, por cada 15 g de su peso.- La esterilla adsorbe toda la solución.- Finalmente, se seca al aire la esterilla, durante 6 horas.-
Al cabo de este tiempo se trata con metacrilato de metilo monómero, el cual contiene aproximadamente 30% de metacrilato de polimetilo, así, como pequeñas cantidades de un mercaptano procedente de la fabricación.- En 50 g de este metacrilato de metilo siruposo se hallaban presentes 0,05 ml de una solución de naftenato de cobre en metacrilato de metilo monómero (1000 gammas de Cu^{++} por ml) así como 1,4 g de pasta de peróxido de lauroilo (al 50% en ftalato de dibutilo) y 0,07 ml de solución de hidroperóxido de cumol (al 70% en una mezcla de alcohol, cetonas y cumol).

El tiempo de endurecimiento total asciende, a la temperatura ambiente, a 140 minutos.

E J E M P L O 2

Se procede como se ha descrito en el Ejemplo 1, utilizando, no obstante, otra esterilla de fibra -



de vidrio, a saber, el producto comercial GEVETEX 600/116 de la firma Gevetex, Aachen-Gerresheimer Textilglas-Gesellschaft mbH.

El tiempo de endurecimiento total asciende, a la temperatura ambiente, a 140 minutos.

E J E M P L O 3

Se procede como en el Ejemplo 1, utilizando, no obstante, otra esterilla de fibra de vidrio, que lleva la denominación TRT 216 B y que es un producto comercial de la firma Owens-Corning, E.U.A.

El tiempo de endurecimiento total asciende, a la temperatura ambiente, a 100 minutos.

E J E M P L O 4

Se procede como en el Ejemplo 1, empapando, no obstante, la esterilla de fibra de vidrio allí utilizada, con 20 ml de metacrilato de metilo monómero (calculado sobre 15 g de esterilla de fibra de vidrio), que contiene adicionalmente, además del clorhidrato mencionado en el Ejemplo 1, 0,05 ml de naftenato de cobre disuelto en metacrilato de metilo (1000 gammas de Cu^{++} por ml).- Como catalizador se utilizaron 1,4 g de pasta de peróxido de lauroilo y 0,07 ml de hidroperóxido de cumol, como se ha descrito en el Ejemplo 1.

El tiempo de endurecimiento total ascendió, a la temperatura ambiente, a 130 minutos.

E J E M P L O 5

Se repite el Ejemplo 2, utilizando la solución de impregnación mencionada en el Ejemplo 4.



El tiempo de endurecimiento total asciende, a la temperatura ambiente, a 130 minutos.

E J E M P L O 6

5 Se repite el Ejemplo 4, utilizando el tejido mencionado en el Ejemplo 3.

Se obtiene un tiempo de endurecimiento total a la temperatura ambiente, de 95 minutos.

E J E M P L O 7

10. Se procede como en el Ejemplo 5, pero la solución de impregnación contiene adicionalmente 0,1 ml de laurilmercaptano.

15 El tiempo de endurecimiento total asciende a 140 minutos, a la temperatura ambiente.

E J E M P L O 8

20 Se procede como en el Ejemplo 6, pero -- utilizando una solución de impregnación que contiene, -- adicionalmente, 0,1 ml de laurilmercaptano.

El tiempo de endurecimiento asciende, a la temperatura ambiente, a 120 minutos.

E J E M P L O 9

25 Se procede como en el Ejemplo 7.- Pero como catalizador, se utilizan 1,6 ml de Trigonox CM 50 (= perbenzoato de ter-butilo al 50% en ftalato de dimetilo, producto comercial de la firma Oxydo), así como 0,1 g de pasta de bis (tolilsulfonmetil)amina (al 50% en ftalato de dibutilo).

30



El tiempo de endurecimiento total ascien
de, a la temperatura ambiente, a 60 minutos.- Utilizan-
do la esterilla de fibra de vidrio del Ejemplo 3, el en-
durecimiento total termina al cabo de 55 minutos.

E J E M P L O 10

Se procede como en el Ejemplo 5.- Como_
catalizador se emplean 0,8 ml de Trigonox CM 50 (= perbenzoa
to de ter-butilo en plastificante de ftalato al 50%, pro
ducto comercial de la firma Oxydo) y 0,1 g de pasta de -
bis (tolilsulfonmetil)amina (al 50% en ftalato de dibuti
lo).

El tiempo de endurecimiento total ascien
de, a la temperatura ambiente, a 65 minutos.- Utilizan-
do la esterilla de fibra de vidrio del Ejemplo 3, se ob-
tiene un tiempo de endurecimiento total de 60 minutos.

E J E M P L O 11

Se procede como en el Ejemplo 10.- La_
masa formadora de resina sintética consiste, en este ca
so, en metacrilato de metilo monómero que contiene un -
30% de Flexigum M 345.- El Plexigum M 345 es un produc
to comercial de la firma Röhm & Haas, Darmstadt, y consis
te en metacrilato de polimetilo.- Esta masa contiene -
el mismo catalizador y el mismo acelerador utilizados -
en el Ejemplo 10.

El tiempo de endurecimiento total ascien
de, a la temperatura ambiente, a 135 minutos.

E J E M P L O 12

Se procede como en el Ejemplo 7.- Como_

276279



catalizador se utiliza 0,8 ml de Trigonox CM 50 (producto Comercial de la firma Oxydo).- Utilizando la esterilla de fibra de vidrio del Ejemplo 2, el tiempo de endurecimiento total asciende a 155 minutos, y utilizando la esterilla del Ejemplo 3, a 140 minutos.

E J E M P L O 13

Se impregna una esterilla de fibra de vidrio (Gevetex 600, producto comercial de la firma Gevetex) por cada 100 grs de su peso, con 120 ml de acetato de metilo que contienen 0,3 g de clorhidrato de feniletildibutilamina y 0,3 ml de solución de Cu^{++} (1000 gammas de Cu^{++} /ml de metacrilato de metilo).- Después de un tiempo de almacenamiento de 8 días, se impregna esta esterilla con metacrilato de metilo monómero que contiene aproximadamente un 30% de metacrilato de polimetilo y, además, procedente de su preparación, contiene todavía en pequeña cantidad un regulador que contiene azufre, y, finalmente, se seca.- En el metacrilato de metilo siruposo utilizado, están contenidos, además, 0,8 ml de Trigonox CM 50 = perbenzoato de ter-butilo al 50% en plastificante de ftalato y 0,1 g de pasta de bis (tolilsulfonmetil) amina (al 50% en ftalato de dibutilo), por cada 50 g de su peso.- El tiempo de endurecimiento total a la temperatura ambiente, asciende a 60-70 minutos.

E J E M P L O 14

Se repite el Ejemplo 13, pero como medio disolvente se utilizan 120 ml de metanol.- El tiempo de endurecimiento total asciende en este caso, a 80 minutos.



27

E J E M P L O 15

Se repite el Ejemplo 13.- Pero, como medio disolvente, se utiliza agua.- El tiempo de endurecimiento total asciende, en este caso, a 110-120 minutos.

En los ejemplos de realización siguientes se utilizaron esterillas impregnadas y mezclas de monómero/polímero de tipo catalizador, que habían sido almacenadas en cada caso durante 30 días a la temperatura ambiente.

Ejemplo 16

Se impregna una esterilla de fibra de vidrio (Gevetex 216, producto comercial de la firma Gevetex), que por cada 100 grs de su peso había sido impregnada con 0,30 g de clorhidrato de feniletildibutilamina y 0,3 ml de solución de Cu (1000 gammas de Cu/ml de metacrilato de metilo) en 120 g de metacrilato de metilo y que había sido finalmente almacenada al aire durante 30 días a la temperatura ambiente, con el jarabe del Ejemplo 13, el cual contiene pequeñas cantidades de mercaptano procedentes de su preparación, y al que se añaden todavía, adicionalmente, 1,6 ml de Trigonox CM 50 (producto comercial de la firma Oxydo) y 0,2 g de pasta de bis(tolilsulfonmetil)amina, por cada 100 g.- El tratamiento tiene lugar después de un almacenamiento del jarabe catalizado, de 30 días a la temperatura ambiente.

El tiempo de endurecimiento total asciende a 180 minutos, a 18-20°C.

E J E M P L O 17

Se procede como en el Ejemplo 16.- Pero



el jarabe contiene también junto a las pequeñas cantidades de mercaptano procedentes de la fabricación, en este caso por cada 100 g de jarabe, 2,8 g de pasta de peróxido de lauroílo, 0,2 g de pasta de bis (tolilsulfonmetil)amina y 0,12 ml de solución de peróxido de metiletilcetona al 40% en plastificante de ftalato).

El tratamiento tiene lugar de nuevo, después de un almacenamiento del jarabe de catalizado de 30 días a la temperatura ambiente.

10 El tiempo de endurecimiento total asciende a 180 minutos a 18-20°C.

E J E M P L O 18

Se procede como en el Ejemplo 16.- El jarabe se cataliza con 2,8 g de pasta de peróxido de lauroílo, 0,2 g de pasta de bis (tolilsulfonmetil)amina y 0,20 g de pasta de peróxido de ciclohexanona, y, antes de la aplicación a la esterilla de vidrio, se almacena de nuevo durante 30 días a la temperatura ambiente.

20 El tiempo de endurecimiento total asciende a 180 minutos a 18-20°C.

Como comparación con el estado de la técnica, se realizaron otros ensayos, en los cuales se añadieron todos los componentes del catalizador o del sistema acelerador a la masa formadora de resina sintética, añadiéndose, y mezclándose bien, a cada 50 g de la mezcla de metacrilato de polimetilo/metacrilato de metilo del Ejemplo 1, 0,5 ml de solución de clorhidrato de feniletildibutilamina (1 g del clorhidrato disuelto en 9 ml de monoestírol) y 0,05 ml de solución de Cu^{++} (1000 gammas de Cu^{++} /ml, como naftenato en metacrilato de me-



29

tilo).- Finalmente, se incorporaron otros 0,8 ml de perbenzoato de ter-butilo (al 50% en ftalato de dimetilo) y 0,1 g de pasta de bis (tolilsulfonmetil)amina (al 50% en ftalato de dibutilo).- Después de un tiempo de espera - de aproximadamente 5 minutos, que sirvió para la eliminación de las burbujas de aire presentes, se aplicó el jarabe formado sobre una esterilla de vidrio (Gevetex 600, producto comercial de la firma Gevetex).- La esterilla se empapó bien con el jarabe y, a continuación, se colocó entre dos hojas de vidrio celular y se terminó de endurecer a la temperatura ambiente.- Después de un tiempo de 30 minutos contado a partir de la adición del catalizador, la masa siruposa no era ya elaborable.- Después de otros 30 minutos, el endurecimiento de la masa había avanzado tanto que podía ser conformada y trabajada.

Los tiempos de elaboración de que se dispone, cuando no se trabaja de acuerdo con el procedimiento de la presente invención, se producen en la siguiente Tabla I.- Se refieren a las mezclas de cada uno de los ejemplos, que se indican en la primera columna de la Tabla.- Se señala lo extraordinariamente cortos que son - los tiempos de gelificación, especialmente para mezclas de gran volumen, que entran en consideración, en primer lugar, en esta etapa de trabajo.

10219



22

T A B L A I

Ejemplos	Tiempo de elaboración en minutos	
	para una mezcla de 20 gramos	para una mezcla de 2 kilos
5	1	55
	4	55
	7	50
	9	20
	10	30
		45 - 50
		-
		-
		-
		18 - 20

10

En la siguiente Tabla II, se dan otros - datos de las piezas moldeadas fabricadas, para algunos - de los ejemplos de realización indicados arriba:

T A B L A II

15

Ejem- plo	Dureza ρ Hv			Contenido en monómero residual de las pla- cas fabricadas 60 -- días antes, % de me- tacrilato de metilo (♦)
	de las 1 día	planchas 7 días	después de 60 días	

20

7	17,4	16,8	18,3	2,38
8	12,4	17,4	17,5	2,50
9	14,2	17,1	18,3	2,50
**)	13,3	16,0	18,5	1,94
10	16,5	18,4	20,1	2,38
25	**)	15,7	16,7	21,6
11	9,3	13,7	15,6	2,56

*) Las muestras para análisis estuvieron durante 4 -- días en ácido acético glacial, antes de la valoración.

***) Utilizando la esterilla del Ejemplo 3.

30

276273



--- N O T A ---

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

1.- Procedimiento para la fabricación de masas sintéticas a base de esteres del ácido polimetacrílico o poliacrílico, reforzadas con fibras sintéticas o fibras de vidrio, utilizando catalizadores y sistemas aceleradores conocidos, caracterizado por que las fibras, tejidos, esterillas, cordoncillos y semejantes que sirven para reforzar, se tratan primeramente con un compuesto que contiene 1 átomo de cloro lábil y, eventualmente, -- con otro componente más del sistema acelerador, especialmente un compuesto de cobre, se aplica, a continuación, un éster monómero (A) del ácido acrílico o metacrílico - que, preferentemente, contiene hasta el 50% de un material polímero (B) y, eventualmente, hasta el 80% de un compuesto orgánico monómero, polimerizable, (C), así como catalizadores peroxídicos y, eventualmente, otros componentes del sistema acelerador, y, finalmente, se termina de endurecer.

2.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado por que, como compuesto que contiene un átomo de cloro lábil, se utiliza el clorhidrato de una base orgánica, preferentemente de una amina.

3.- Procedimiento según los puntos 1 y 2,



29

caracterizado por que se utiliza un compuesto de cobre en cantidad pequeña, preferentemente, en cantidades de partes por millón.

5
4.- Procedimiento según los puntos 1 a 3, caracterizado por que como otro componente del sistema acelerador, está presente, por lo menos, un compuesto de azufre orgánico, preferentemente, un mercaptano o una alfa-aminosulfona.

10
5.- Procedimiento según los puntos 1 a 4, caracterizado por que como éster monómero (A), se utiliza éster metílico del ácido metacrílico.

15
6.- Procedimiento según los puntos 1 a 5, caracterizado por que como material altamente polímero (B), se utiliza éster del ácido polimetacrílico o poliacrílico, preferentemente éster metílico del ácido polimetacrílico, eventualmente, en mezcla con resinas de poliéster no saturadas.

20
7.- Procedimiento según los puntos 1 a 6, caracterizado por que se termina de endurecer a la temperatura ambiente.

8.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MASAS SINTETICAS A BASE DE ESTERES DEL ACIDO POLIMETACRILICO O POLIACRILICO.

Tal y como se ha descrito en la Memoria -

25

276279



29

que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintiuna hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 29 de Mayo de 1932

P. A.

[Handwritten signature]

276279