

30 MAY 1981



277846

27.6

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE

UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS, EN ESPAÑA, A
FAVOR DE COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN, DE NACIONALIDAD FRAN-
CESA, RESIDENTE EN NEUILLY-SUR-SEINE (FRANCIA), Boulevard
Victor Hugo, nº 62,

sobre:

«PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE COMPOSICIONES DE MOLDEO»



77840

La presente invención, en la que han colaborado los señores Michel GRINGRAS y André QUERU, se refiere a un procedimiento de fabricación de composiciones para moldeo, secas y no adhesivas, a base de resinas poliésteres y fibras minerales orgánicas, en particular fibras de vidrio, que pueden ser conservadas sin evolución sensible durante un tiempo relativamente largo.

Existen numerosos tipos de composiciones para moldeo a base de resinas poliésteres y fibras de vidrio obtenidas por preimpregnación de estas fibras de vidrio en forma de mechas, cintas, tejidos o fieltros, por las resinas poliésteres adicionadas con un catalizador. Estas composiciones presentan generalmente un carácter adhesivo que impide para su manipulación y su almacenamiento recubrirlas con una película protectora, hoja de celofán, de polietileno, etc... que es preciso corrientemente retirar en el momento de efectuar el moldeo. Se les pueden incorporar también ciertas cargas, como la magnesia, que disminuyen el poder adhesivo, pero modifican profundamente las propiedades mecánicas de los moldeos realizados con ayuda de estas composiciones..

Además, para permitir la preimpregnación interior de los refuerzos de fibra de vidrio sin tener que elevar la temperatura para no dar comienzo al proceso de copolimerización bajo la influencia del catalizador presente en la resina poliéster, es necesario fluidificar la resina poliéster, bien añadiéndole un disolvente que es preciso eliminar seguidamente, o bien aumentando la cantidad de monómero copolimerizable con la resina alquídica no saturada, pero entonces este exceso de monómero que polimeriza en la resina en



277346

el curso del moldeo, entraña una disminución sensible de la calidad de las resinas de base.

Las composiciones para moldeo, según el procedimiento de la invención, no presentan estos diferentes inconvenientes y pueden ser preparadas bajo una forma directamente utilizable según las técnicas habituales de moldeo en uso para las resinas poliésteres reforzadas con fibra de vidrio, incluso después de un tiempo de almacenamiento relativamente largo. Estas composiciones son obtenidas incorporando en caliente mezclas en proporciones determinadas de una resina poliéster amorfa y de una resina poliéster cristalina a un refuerzo de fibras bajo forma de cinta, mecha, tejido o fieltro, luego de adicionar a la mezcla un catalizador de polimerización cuyo punto de descomposición es superior a la temperatura a la que es llevada dicha mezcla durante la incorporación de la mezcla al refuerzo y una carga mineral de cualquier naturaleza.

Por resina poliéster amorfa o cristalina, hay que entender aquí la mezcla de un monómero líquido copolimerizable tal como el estireno o el ftalato de dialilo, con una resina alquídica no saturada amorfa o una resina alquídica no saturada cristalina, tales como son descritas en la patente 917.213 y en la obra de Johan BJORKSTEN, titulada "Poliésteres y sus Aplicaciones" (Publicaciones Reinhold 1956, p.158). Las resinas alquídicas no saturadas amorfas son por ejemplo constituidas por productos resultantes de la reacción del ácido maléico, asociado o no a un diácido saturado, con un glicol que lleva un número par o impar de carbonos. Por el contrario las resinas alquídicas no saturadas



277846

crystalinas resultan de la reacción de un glicol comple-
tamente simétrico con el isómero trans de un ácido dicar-
boxílico no saturado, tal como el ácido fumárico, asociado
o no a un ácido dicarboxílico saturado simétrico, tal como
5 el ácido succínico, el ácido adípico, etc...

Si las resinas poliésteres amorfos, incluso las
más viscosas son líquidas a la temperatura ordinaria, las
resinas poliésteres cristalinas se presentan bajo la forma
de masas consistentes, a veces demasiado duras. Mezclándo-
10 las en proporciones ventajosamente comprendidas entre el 10
y el 50% de resina poliéster cristalina para del 90 al 50%
de resina poliéster amorfa, se obtienen mezclas líquidas
de punto de fusión relativamente bajo, que permiten una
puesta en práctica de la invención en buenas condiciones,
15 siendo realizada la mezcla de resina preferentemente a una
temperatura en la que la resina cristalina se encuentra fun-
dida, o sea por ejemplo en las proximidades de 80-100°.

Como catalizadores de polimerización se pueden
emplear cualesquiera peróxidos ya conocidos para la polime-
20 rización de los monómeros no saturados polimerizables. Las
cantidades a introducir son las cantidades usuales. Entre
los diversos peróxidos, se eligen preferentemente aquellos
cuya temperatura elevada de descomposición facilita también
la conservación de las composiciones. Se pueden citar por
25 ejemplo el peróxido de dicumilo, el hidroperóxido de para-
tercio-butyl-cumeno, el perbenzoato de butilo terciario,
el peróxido de butilo terciario, el peracetato de butilo ter-
ciario, el diperóxido de dibenzohilo, etc.

Se pueden emplear cualesquiera cargas, tales como
30 el talco, kaolin, sílice, carbonato de calcio, etc... en pro-



277846

porciones variables, que pueden ventajosamente establecerse entre 50 y 200 partes en peso de carga para 100 partes de la mezcla de resina poliéster, según las proporciones respectivas de resina poliéster cristalina y de resina poliéster amorfa que encierre esta mezcla y según el generá de moldeo al que se destina la composición considerada.

A la mezcla de resinas poliésteres, de catalizador y de carga, se pueden también eventualmente añadir colorantes, estabilizadores, etc,.. Además, es ventajoso incorporarla igualmente un agente de desmoldeo, por ejemplo estearato de magnesia.

La realización de las composiciones para moldeo según la invención puede realizarse de diferentes modos según la naturaleza de los refuerzos aprovechando el hecho de que las mezclas de resinas poliésteres utilizadas pueden pasar del estado sólido al estado líquido y recíprocamente, por simple variación de su temperatura entre la temperatura ambiente y una temperatura a la que estas resinas poliésteres son susceptibles de copolimerizar bajo la influencia del catalizador, con el o los monómeros presentes en la mezcla.

Según un primer método, una mecha de "roving" es por ejemplo arrastrada en continua a través de la mezcla fundida de resinas poliésteres, a una temperatura en que la viscosidad de la mezcla es suficientemente baja para permitir una impregnación interna de la mecha. Enfriando la mecha así impregnada, se solidifica y puede entonces ser enrollada sobre un soporte conveniente, en el que al cabo de 12 a 24 horas queda perfectamente seca. Se observa entonces que la mezcla no tiene ninguna tendencia a separarse



277843

de las fibras de vidrio y que no se pega. Esta mecha puede ser cortada en trozos, bien inmediatamente, bien en el momento del empleo, y estos trozos en forma de "spaghetti" son utilizables entonces, incluso después de un largo almacenamiento, para gu-
5 arnecer un molde y suministrar, por prensado en caliente, por ejemplo hacia 150°C., moldeados homogéneos y de buenas propiedades mecánicas. En estas composiciones, las fibras permanecen enteras y no peligran de ser cortadas como se produce inevitablemente en la realización de composiciones para moldeos obtenidas por medios mecánicos de mezcla.
10

Según un segundo método, la mezcla de resinas poliésteres fundida es extendida tan uniformemente como sea posible sobre un tejido o un fieltro frío, en el que se enfría y así se solidifica sin penetrar profundamente en el refuerzo. Antes
15 incluso que la mezcla se solidifique, se la recubre con un segundo tejido o fieltro, semejante o diferente al primero, y se realiza así un "sandwich" que después de enfriado, puede seguidamente ser manipulado y almacehado de modo inmediato, sin precaución, no teniendo efectivamente la mezcla tendencia alguna
20 a traspasar los dos refuerzos. Este "sandwich" puede ser cortado en trozos, que son utilizables para los moldeados, o bien ser utilizado directamente solo o superpuesto a varios "sandwiches" semejantes en la realización de objetos moldeados según los procedimientos habituales de trabajo de las resinas poliésteres, siendo
25 efectuados estos diferentes moldeados en caliente de modo que la mezcla sea fundida de nuevo y penetre en el refuerzo y a una temperatura suficiente para que el catalizador se descomponga y provoque la copolimerización. Este segundo método permite en particular llevar el porcentaje de vidrio de las composiciones
30 para moldeo a un valor netamente más elevado que el que autori-



277846

za la impregnación directa de un refuerzo en ausencia de un disolvente o de un exceso de monómero.

Bien entendido que es posible, del mismo modo, superponer varios fieltros o tejidos con interposición de una capa de mezcla de resinas poliésteres, pudiendo presentar estos fieltros o tejidos espesores y estructuras diferentes, para aplicaciones particulares.

Los fieltros o tejidos pueden estar constituidos por fibras minerales u orgánicas, pero es particularmente ventajoso utilizar fibras de vidrio.

Estos "sandwiches" permanecen perfectamente deformables en frío o después de un ligero calentamiento, lo que permite hacerles adoptar sin dificultades la forma de los moldes en los que deben ser prensados.

Los objetos moldeados a partir de estas composiciones presentan todas las calidades habituales de los objetos realizados con ayuda de resinas poliésteres y refuerzos a base de fibras de vidrio relativamente al choque, a la tracción y a la flexión, etc...

A continuación se citan, a título indicativo y no limitativo, ejemplos específicos de realización de composiciones para moldeo conforme a la invención.

Ejemplo 1:

Se funden a 80°C, 150 g. de una resina poliéster cristalina, constituida por la mezcla de una resina alquídica obtenida a partir de 5 moléculas de etileno glicol, 1 molécula de ácido succínico y 4 moléculas de ácido fumárico con el 10% en peso de ftalato de dialhilo, y se vierte esta resina en 1350 g. de una resina poliéster amorfa, conocida en el comercio bajo la denominación "Stratyl A 29", llevada pre-



277846

vianente a la misma temperatura. Se homogeniza la mezcla y se le añiden poco a poco, agitando, 3000 g. de una carga denominada "Blanc Onya BLR", 50 g. de estearato de magnesia y 20g. de peróxido de dicumhilo al 95%, catalizador cuyo punto de descomposición es netamente más elevado de 80°C.

En la mezcla así preparada, se pasa una mecha de "roving" que lleva 60 cabos, se la orea y abandona al aire. Al cabo de 12 horas, la mecha está seca y no se pega. Su porcentaje de vidrio es del 20%. Entonces es cortada en trozos de 12 a 13 mm. de longitud y constituye bajo esta forma una composición para moldeo, cuyo almacenamiento puede ser asegurado durante varios meses sin evolución sensible.

Con ayuda de la composición para moldeo así fabricada, se moldea un objeto a 130°C bajo una presión de 20 Kgs/cm² durante cinco minutos. Después del desmoldeo y enfriamiento del objeto, se corta en probetas calibradas con este objeto y se efectúan diferentes medidas. Se encuentra así que la resistencia al choque Dynstat a 25°C. es de 20 Kgs/cm² longitudinalmente y de 14 Kgs/cm² transversalmente. La resistencia a la flexión es de 496 Kgs./cm². Finalmente, la absorción de humedad es solamente del 0,44% en peso/

Ejemplo 2:

Se prepara una mezcla de resinas poliésteres amorfas y cristalinas como en el ejemplo 1, a partir de 900g. de la resina denominada "Stratyl A 29" y 100g. de la resina alquídica no saturada cristalina, descrita en el ejemplo 1. A esta mezcla se añaden a 80°C, 500g. de carbonato de cal y 15g. de peróxido de cumhilo al 95% y se homogeniza la masa.

Esta mezcla es extendida en caliente, con ayuda de una rampa perforada, sobre un fieltro de fibras de vidrio ven-

30 MAY

277846



5
didas en el comercio por la Sociedad del Vidrio Téxtil, bajo la designación MI y que pesan 450g. por m², en una capa de espesor tan uniforme como sea posible; se aplica seguidamente sobre esta capa de resina todavía caliente un segundo filtro de fibras de vidrio idéntico al primero. El "sandwich" así realizado es entonces pasado entre dos rodillos compresores y enrollado sobre un mandril receptor. Su porcentaje de vidrio es entonces del orden del 40%.

10
Con ayuda de la composición para moldeo así obtenida y cuya manipulación, almacenamiento y corte son muy fáciles, se prensa un objeto bajo 50 Kgs./cm², a 140°C, durante tres minutos. De este objeto se cortan probetas calibradas y se efectúan diferentes medidas. La resistencia a la tracción en seco es de 1277 Kgs/cm²; pasa a 1418 Kgs/cm²
15 después de dos horas en agua hirviendo. La resistencia a la flexión que es de 2895 Kgs/cm² en seco se hace igual a 2038 Kgs/cm² después de dos horas en el agua hirviendo. La absorción de agua es de 0,77%.

20 La determinación del porcentaje de cenizas y de vidrio después de la combustión muestra que este porcentaje es del 56,2% para las probetas probadas en tracción y del 61,7% para las probetas probadas en flexión.

NOTA

25 En resumen, la presente patente de invención, se contrae a las siguientes reivindicaciones:

30 1ª.- Procedimiento de fabricación de composiciones de moldeo, caracterizado porque consiste en impregnar con resinas una mecha de fibras, por paso a través de una mezcla fundida de tales resinas, dejando luego secar la mencionada mecha impregnada y cortandola seguidamente en trozos.



277846

5 2a.- Procedimiento, según la reivindicación 1a, caracterizado porque, consiste asimismo en encerrar una, eventualmente varias capas de resinas fundidas, entre dos, eventualmente más de dos, capas de las repetidas fibras dejando enfriar tales resinas.

3a.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1a y 2a, caracterizado porque al menos una de dichas capas de fibras está constituida por un tejido.

10 4a.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1a y 2a, caracterizado porque al menos una de las aludidas capas de fibras está constituida por un fieltro.

5a.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1a a 4a, caracterizado porque las capas de fibras de que se ha hecho mérito tienen espesores y/o texturas diferentes.

15 6a.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1a a 5a, caracterizado porque la mezcla de resinas aludida está constituida por de un 10 a un 50 (por ciento) de resinas poliésteres cristalinas y de un 90 a un 50 por ciento de resinas poliésteres amorfas.

20 7a.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1a a 6a, caracterizado porque dichas resinas poliésteres amorfas y cristalinas son mezclas de un monómero líquido copolimerizable, en particular estireno y ftalato de dialilo, con resinas alquídicas no saturadas amorfas y cristalinas.

25 8a.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1a a 7a, caracterizado porque dichas resinas alquídicas no saturadas son el producto de la reacción del ácido maléico con un glicol.

30 9a.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1a a 7a, caracterizado porque tales resinas alquídicas saturadas

30 MAY 1962



277846

son el producto de reacción de un ácido dicarboxílico no saturado con un glicol simétrico.

10^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1^a a 9^a, caracterizado porque la mecha de fibras aludida
5 está constituida por fibras de vidrio

11^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1^a a 10^a, caracterizado porque consiste asimismo en incorporar a la mecha de fibras impregnada con las resinas citadas una carga mineral cuya proporción en peso está comprendida entre 0,5 y 2 veces el de las resinas empleadas, y uno,
10 eventualmente varios catalizadores de polimerización, materias colorantes, estabilizadores y, un agente de desmoldéo, en particular constituido por estearato de magnesia.

12^a.- "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE COMPOSICIONES
15 DE MOLDEO", según queda descrito y reivindicado en la precedente memoria y nota reivindicatoria, que constan de 11 páginas mecanografiadas.

Madrid, 30 MAY. 1962

COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN,