

29 AGO 1963



288213

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 21 de Mayo de 1963, con el número 288.213

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ROHM & HAAS COMPANY, entidad norteamericana,  
establecida en 222 West Washington Square, Filadelfia,  
Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"PROCEDIMIENTO PARA HACER UN PREPARADO RESINOSO DE MOLDEO"

Este invento se refiere a compuestos moldeables  
plásticos, que contienen fibras de vidrio picadas o des-  
brinzadas, así como al moldeo de tales compuestos y los  
objetos resultantes. Más particularmente se refiere a un  
5 compuesto de moldeo que contiene una mezcla de resina ter-  
moplástica polímera, tal como un ester de ácido metacríli-  
co polimérico; un monómero, tal como un ester de ácido me-  
tacrílico monómero, y fibras de vidrio picadas.

Hasta ahora ha sido costumbre al preparar objetos  
10 moldeados de fibras de vidrio y plásticos, moldear prime-



ro las fibras de vidrio en forma de esterilla en la que  
las fibras se distribuían al azar, pero de una manera uni  
forme, y luego aglutinarlas mediante un aglutinante adecua  
do. La esterilla se impregnaba con una resina líquida, te  
5 niendo extremado cuidado en procurar que la resina líquida  
se distribuyera por igual sobre la totalidad de la es-  
terilla. La resina líquida contenida en la esterilla se  
curaba o trataba bajo presión y calor.

Se ha sugerido que las resinas líquidas se combi-  
10 nasen con las fibras de vidrio picadas y una carga, tal  
como arcilla, y que se tratase o curase la mezcla resul-  
tante. La carga es un requisito en tales mezclas, para  
dar espesamiento y para evitar la separación de la resina  
líquida de las fibras durante el moldeo. Tales cargas,  
15 sin embargo, hacen perder fuerza al producto moldeado,  
más bien que se la comunican.

Además, es sabido, que las fibras de vidrio pue-  
den incorporarse en los materiales polímeros termoplásti-  
cos, para proporcionar el polvo necesario para el moldeo  
20 por inyección a temperaturas elevadas, del orden de 204 a  
232°C y bajo presión de 350 kg/cm<sup>2</sup>.

Se ha encontrado ahora, que los compuestos del ti  
po referido en el párrafo primero, pueden moldearse fácil  
mente para formar objetos tenaces con excelente superfi-  
25 cie y buenas características de distorsión bajo la acción  
del calor y de desintegración al hallarse expuestas al  
aire; esta combinación de propiedades es única, inespera-  
da, y muy deseable, particularmente cuando se la compara  
con las propiedades de los objetos plásticos conocidos  
30 hasta la fecha.

288213



De acuerdo con un aspecto de este invento, las fibras de vidrio picadas, se mezclan con monómero y polímero para formar un material de una consistencia semejante a la pastosa. Tal material se coloca en un molde de compresión o prensa, aplicando calor y presión, relativamente bajos, durante un período de tiempo relativamente corto. Esto da por resultado el moldeo de un producto plástico tenaz, rígido y duro, de agradable apariencia, liso, y carente de imperfecciones superficiales. Tales productos resisten la acción de la intemperie sin modificaciones substanciales, durante prolongados períodos de tiempo.

El componente vidrio de los materiales semejantes a pasta a que antes se hace referencia, está formado por trenzas picadas de longitud de alrededor de 6 mm, hasta 50 mm, que resultan del cortado de trenzas o filamentos continuos de vidrio. Tales trenzas picadas existen en el comercio.

El componente polímero es, preferiblemente, el metacrilato de metilo polímero, o un copolímero de metilmetacrilato, preponderantemente, con una cantidad menor de otro monómero copolimerizable con él: por ejemplo, metil o etil acrilato u otros alcohol-metacrilatos bajos. También pueden añadirse menores cantidades de otros polímeros, como, cloruro de polivinilo y poliestireno.

El componente monómero de tales materiales pastosos, es, preferiblemente, el metilmetacrilato o una mezcla monómera, preponderantemente de metil metacrilato, con una proporción menor de otro ester monómero de ácido acrílico o metacrílico, o mezclas de ellos.

Se introducen iniciadores de radicales libres para

288213



ayudar a la polimerización del compuesto polimerizable, cuando la pasta se somete a moldeo. Tales iniciadores se añaden preferiblemente al monómero en cantidades del orden de 0,1 a 1 %, referido al monómero, antes de mezclar.

5            Los materiales semejantes a pasta, contienen desde alrededor de 10 partes a alrededor de 50 partes, en peso, de componente de vidrio; desde alrededor de 70 partes a alrededor de 25 partes, en peso, de componente polímero; y de alrededor de 10 partes a alrededor de 45 partes en  
10            peso, de componente monómero. La mezcla de los mencionados componentes se lleva a cabo en cualquier dispositivo de mezcla adecuado, tal como un mezclador de paletas Sigma, hasta que se obtiene una masa suave, exenta de grumos. Es preferible, que los componentes polímero y monómero sean  
15            primeramente mezclados hasta adquirir la consistencia pastosa y luego se añaden las fibras de vidrio, continuándose el mezclado hasta que estén dispersas por igual en la masa. Debe evitarse un mezclado excesivo, para evitar la desintegración o rotura de las fibras de vidrio. Debe entenderse que pueden ser añadidos materiales colorantes,  
20            cargas, etc, como se comprende muy bien en el arte. Sin embargo, las cargas no se requieren para proporcionar uniformidad de distribución de las fibras de vidrio en la totalidad del producto acabado, como ocurría con los materiales de la técnica anterior, antes mencionada, en que  
25            se utilizaban resinas líquidas.

          El material semejante a la pasta es entonces moldeado por los medios bien conocidos, tal como en una prensa que lleva estampas metálicas a la temperatura y presión y durante el tiempo que se considere conveniente pa-  
30



ra el tratamiento o curado.

Los ejemplos siguientes ilustran la preparación de composiciones pastosas, dentro del marco del invento.

Ejemplo 1.

Cincuenta partes de un copolímero finamente dividido, preparado por polimerización en suspensión de una mezcla de 100 partes de metilmetacrilato y 15 partes de etil-acrilato, se mezclan con 30 partes de metil-metacrilato monómero, que contiene 0,5 % de peróxido de benzoilo y 0,5 % de peróxido de acetilo. La mezcla se efectuó en un mezclador de aletas tipo Sigma, hasta que se obtuvo una pasta suave, exenta de grumos. Veinte partes de fibra de vidrio en trenza picada, de 12,5 mm de longitud, se añadieron a la pasta y se continuó la mezcla durante, aproximadamente 5 minutos, lo que fue suficiente para conseguir una buena dispersión de las fibras en toda la pasta. El producto se descargó del mezclador y se cargó en un molde de compresión de estampes metálicas emparejadas, capaz de producir presión positiva mientras se origina contracción y se moldea a la temperatura de 100°C utilizando un período de calentamiento de tres minutos y una presión de 21 kg/cm<sup>2</sup>. El artículo curado se expulsó del molde a la temperatura de moldeo, sin deformación.

Ejemplo 2.

Treinta y tres partes de polímero granular preparado por molienda de metil metacrilato polimérico en píldoras de moldeo, para pasar por un tamiz de mallas 50, se mezclaron con veintisiete partes de metil-metacrilato monó

288213

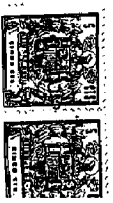


mero, que contenía 0,5 % de peróxido de benzoilo y 0,5 %  
 de peróxido de acetilo, en un mezclador de paletas Sigma,  
 durante 45 minutos, hasta que se obtuvo una masa pastosa,  
 pegajosa. Cuarenta partes de fibras de vidrio en trenza  
 5 picada de 12,5 mm de longitud se añadieron entonces a la  
 masa, y el mezclado continuó durante unos cinco minutos.  
 El producto se cargó en un molde de compresión de estam-  
 pas metálicas, emparejadas, y se moldeó a una temperatura  
 de 100°C utilizando un período de calentamiento de cinco  
 10 minutos y una presión de 35 kg/cm<sup>2</sup>. El artículo curado se  
 expulsó del molde a la temperatura de moldeo, sin deforma-  
 ción.

Ejemplo 3.

15 Cuarenta y cinco partes de un copolímero finamen-  
 te dividido del tipo descrito en el ejemplo 1, se mezcla-  
 ron con 29,3 partes de metil-metacrilato monómero y 0,7  
 partes de dimetacrilato de 1,3 butanodiol monómero que con-  
 tenía 0,25 % de peróxido de benzoilo y 0,25 % de peróxido  
 20 de acetilo. El mezclado se realizó como en el ejemplo 1,  
 excepto en que se añadieron 25 partes de fibras de vidrio  
 picadas de 12,5 mm de longitud, en lugar de las 20 partes  
 de fibras, empleadas en el ejemplo 1. El producto se mol-  
 deo como en el ejemplo 1. La tabulación siguiente compara  
 25 los ejemplos de las propiedades mecánicas de tales compo-  
 siciones, con sistemas comerciales basados en resinas lí-  
 quidas con refuerzos de esterillas de vidrio, y con una  
 pieza moldeada hecha de una pasta que contiene polímero  
 y monómero, sin vidrio. Las propiedades se han obtenido  
 30 en todos los casos, sobre hojas planas de 1,65 mm de grueso.

288213



Composición	A	B	C	D	E
(Partes en peso)	Como se describe en el ejemplo 1. (Propiedades mecánicas semejantes; valores también aplicables en el ejemplo 3)	Como se describe en el ejemplo 2.	Jarabe acrílico Dupont Incite, 203X (dividido con 12 partes monómero MMA) 77 partes	Paraplex Robm & Haes P444, resina políptica. 76 partes	Copolímero del tipo descrito en el ejemplo 1. 65 partes

Propiedades mecánicas.

Resistencia flexión al máximo, kg/cm <sup>2</sup>	1.650	2.115	1.617	1.400	1.160
Módulo de flexión, kg/cm <sup>2</sup>	63.140	117.600	77.000	84.000	37.100
Esfuerzo tensor al máximo, kg/cm <sup>2</sup>	882	660	1.000	730	560
Módulo tensor, kg/cm <sup>2</sup>	56.980	83.300	70.700	76.300	35.000
Basado en el choque (entallado Izod) Kg por 25.4 mm entalladura	0.745	0.952	0.483	0.841	0.027

Resistencia a la intemperie

6 meses de exposición a la intemperie en Ismi, Florida E.U.	Ninguna	(No expuesta)	ligera	ligera	(No expuesta)
Prominencia de superficie de fibra	Ninguna	-	ligera	ninguna	-
Prominencia de fibra, interna	Ninguna	-	v. ligeramente amarillenta	ligeramente amarillenta.	-
Cambio de color	ligeramente amarillento	-			-



1. Capacidad de exposición a la intemperie.

Los resultados de 6 meses de exposición a la intemperie, en Miami, Florida, EE.UU, indican que un producto moldeado como el descrito en el ejemplo 1, resiste los efectos de tal exposición tan bien, por lo menos, como las construcciones usuales de jarabe acrílico usual y esterilla de vidrio y poliéster. Después de la exposición, la masa moldeada no presentaba prominencias o protuberancias de fibras, mientras que los dos materiales con que se comparaba, mostraban evidencia de degradación en este aspecto. Los cambios de color señalados en la tabla no son demasiado significativos, pues no se incorporó a la pasta ningún estabilizador al ultravioleta (ejemplo I) y tales estabilizadores se encuentran presentes en el Paraplex P444A lo mismo que en el jarabe acrílico.

2. Velocidad de curado.

Como se indicó previamente en los ejemplos citados, los compuestos pastosos acrílicos, que contienen refuerzo de fibra de vidrio, pueden convertirse rápidamente en productos curados mediante una operación de moldeo por compresión. Es típico el ciclo de curado de tres (3) minutos. Esta gran velocidad de curado es una ventaja sobre la técnica existente de producción de paneles de plásticos reforzados con vidrio a partir de jarabe acrílico y resina poliéster con esterilla de vidrio fibroso. Los últimos materiales (particularmente el jarabe acrílico, no son adecuados para su empleo en una operación de moldeo por compresión, debido a su escasa viscosidad y elevada contracción durante el curado. Las operaciones de curado en estufa para la producción comercial de paneles refor-



zados basados en el jarabe acrílico y la resina poliester son del orden una (1) hora o más de duración.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 23 de mayo de 1962, bajo el número 196.876, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para hacer un preparado resinoso de moldeo que comprende la combinación de una mezcla de resina y fibras de vidrio, caracterizado por el hecho de que el preparado tiene consistencia pastosa y comprende un monómero, un polímero y fibras de vidrio picadas.

2.- El procedimiento del punto 1, caracterizado por el hecho de que el monómero consiste en aproximadamente de 10 a 45 partes en peso de metacrilato de metilo, o una mezcla de al menos 50 % en peso de metacrilato de metilo con otro compuesto monomérico copolimerizable con aquél; el polímero consiste en aproximadamente de 70 a 25 partes en peso de poli(metacrilato de metilo) o un copolímero de una mezcla de al menos 50 % en peso de metacrilato de metilo con otro compuesto monomérico copolimeriza-

30

288213



29

ble con aquél; habiendo presentes de alrededor de 10 a unas 50 partes en peso de fibras de vidrio picadas.

3.- El procedimiento del punto 2, caracterizado por el hecho de que el polímero es un copolímero de metacrilato de metilo y acrilato de etilo.

4.- El procedimiento del punto 2, caracterizado por el hecho de que el monómero es una mezcla de metacrilato de metilo y dimetacrilato de 1,3-butanodiol, y el polímero es un copolímero de metacrilato de metilo y acrilato de etilo.

5.- Un procedimiento para fabricar objetos moldeados a base de materiales resinosos reforzados con vidrio, sometiendo un preparado resinoso que contiene fibras de vidrio a una operación de moldeo, caracterizado por el hecho de que el preparado es de consistencia pastosa y comprende un monómero, un polímero y fibras de vidrio picadas.

6.- El procedimiento del punto 5, caracterizado por el hecho de que el monómero consiste en aproximadamente de 10 a 45 partes en peso de metacrilato de metilo o una mezcla de al menos 50% en peso de metacrilato de metilo con otro compuesto monomérico copolimerizable con aquél; el polímero consiste en aproximadamente de 70 a 25 partes en peso de poli(metacrilato de metilo) o un copolímero de una mezcla de al menos 50 % en peso de metacrilato de metilo con otro compuesto monomérico copolimerizable con él; habiendo presentes de alrededor de 10 a unas 50 partes en peso de fibras de vidrio picadas.

7.- Procedimiento para hacer un preparado resinoso de moldeo.

288213

288213



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

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

Madrid, 29 AGO 1903

P. A.

Alberto de Eizaburu  
Por el Sr.