

P.- 24.744

A 70.456  
Case U.S. 201.327 IJ (AMS)

6 SEP 1963



288479

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 29 de Mayo de 1963, con el número 288.479

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, Pen-  
silvania, Estados Unidos de América, por:

"METODO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION RESINOSA  
LIQUIDA"

El presente invento se refiere a composiciones de  
resina adecuadas para empleo en la formación de laminados  
o artículos moldeados que contienen, entre otras cosas,  
refuerzo de fibra de vidrio. En particular, se refiere a  
5 composiciones que, tal como se suministran normalmente al  
usuario, comprenden tres componentes y, cuando se emplean,  
comprenden normalmente cuatro componentes. De modo toda-  
vía más particular, dichas composiciones, tal como se su-  
ministran normalmente, comprenden una mezcla de metacri-  
10 lo de metilo, un poliéster que contiene insaturación alfa,



beta-etilénica, y un polímero, en relaciones comprendidas dentro de los límites que se indican más adelante. A esta composición tal como se suministra, se añade antes del uso otro monómero o mezcla de monómeros, preferiblemente estireno o viniltolueno, o mezclas de uno o ambos con otro monómero tal como acrilato de metilo, de etilo o de butilo más un catalizador, y/u otros aditivos normalmente empleados para efectuar la vulcanización, coloreando cuando se desea, etc. Los laminados obtenidos con tales composiciones forman parte también de este invento.

De modo más específico, de acuerdo con el presente invento, se proporciona un método para preparar una composición resinosa líquida, caracterizado por mezclar (a) de 50 a 80 partes, aproximadamente, en peso, de metacrilato de metilo, (b) de 5 a 25 partes, aproximadamente, en peso, de un poliéster conteniendo insaturación alfa, beta-etilénica y (c) de 12 a 45 partes, aproximadamente, en peso, de un polímero soluble en el componente (a) del grupo constituido por poli(metacrilato de metilo) y un copolímero de metacrilato de metilo preponderantemente con una cantidad secundaria de otro monómero copolimerizable con el mismo.

Las composiciones de resina empleadas en la formación de laminados de fibra de vidrio hasta ahora conocidas presentan inconvenientes en el sentido de que los laminados resultantes no tienen bastante claridad y presentan erosión sustancial de superficie y ruptura de la unión interfacial resina-vidrio cuando se someten a la acción de los agentes atmosféricos. Este invento supera estos inconvenientes en aspectos sustanciales.



Como componente poliéster pueden emplearse polie-  
ter conteniendo insaturación alfa,beta-etilénica hasta  
aproximadamente 6-50 moles % y preferiblemente alrededor  
de 25 moles %. Como se comprenderá fácilmente, dichos po-  
5 liésteres comprenden un producto de condensación de un po-  
lialcohol y un ácido policarboxílico alfa,beta-etilénica-  
mente insaturado. Son típicos de dichos poliésteres el po-  
li(maleato de dipropileno) y el poli(ftalato/maleato de  
propileno) conteniendo ftalato y maleato en una relación  
10 molar comprendida entre los límites de, aproximadamente,  
40-60 partes, y aproximadamente, 60-40 partes.

Como componente polímero puede emplearse metacri-  
lato de metilo polímero o copolímero de metacrilato de me-  
tilo preponderantemente, y cantidades secundarias de otros  
15 monómeros conteniendo un grupo vinilideno simple copolime-  
rizable con el mismo, tal como estireno, acrilato de etilo,  
etc. Dichos polímeros son solubles en la mezcla de monóme-  
ros a que se ha aludido arriba.

Tales composiciones de resina, según se suminis-  
20 tran normalmente, suelen tener viscosidades comprendidas  
entre los límites de 2.000-2.500 centipoises, aproximada-  
mente, a 25° C. Cuando se emplean, por ejemplo, para for-  
mar laminados con esterillas de fibra de vidrio, suelen di-  
luirse las composiciones con estireno, viniltolueno, acri-  
25 lato de metilo, de etilo y de butilo, o producto análogo,  
hasta alcanzar una viscosidad de 190-300 centipoises, a-  
proximadamente, a 25° C.

Para ilustrar el invento más detalladamente, se  
da el siguiente ejemplo en el que las partes especifica-  
30 das se refieren a peso:

2 88479



Ejemplo 1

Resina tal como se suministra

(a) poli(ftalato/maleato de propileno)

[relación molar 1/1/2] ) 25 partes

5 (b) copolímero metacrilato de metilo/  
estireno

(relación en peso 65/35) 16,5 "

(c) monómero de metacrilato de metilo 58,5 "

10 Esta composición resinosa es un jarabe de alta  
viscosidad (2.000-2.500 cps.). Este es el método preferi-  
do para suministrar la resina, porque (a) la solución de  
resina sin estireno (o monómero análogo) es más estable  
bajo condiciones de transporte, almacenamiento y manufac-  
tura, y (b) la adición del monómero (o de los monómeros)  
15 por el laminador facilita la adición del colorantes, cata-  
lizadores y/u otros aditivos empleados para conseguir el  
curado de la estructura laminada y su efecto estético, y  
(c) el laminador puede añadir más económicamente el monó-  
mero de dilución.

20 Resina para empleo en laminación

(a) la resina anterior según se suminis-  
tra 80 partes

(b) monómero de estireno 20 "

(c) peróxido de benzilo 0,5 "

25 La resina de laminación a la viscosidad de empleo  
de 190-300 cps. se obtuvo diluyendo la resina según se su-  
ministra con el monómero apropiado. Esta resina suminis-  
trada, al diluir para uso, proporciona (a) un mejor índi-  
ce de refracción acoplado al del vidrio, (b) duración me-  
30 jorada con respecto a la resina de poli(maleato/ftalato de

70



propileno) [relación molar 1/1/2] )/monómero MMA/monóme  
ro de estireno del ejemplo comparativo A, (c) resistencia  
a la ruptura de la unión interfacial interna resina/fibra  
de vidrio, y (d) reactividad excelente, equivalente a la  
que se obtiene con monómeros de enlace cruzado, tal como  
el dimetacrilato de 1,3-butanodiol o el dimetacrilato de  
etilenoglicol empleados en jarabes acrílicos, sin los in-  
convenientes inherentes de las eflorescencias internas de  
fibras.

10 Esta resina se preparó para laminación disolviendo  
el peróxido de benzoilo (c) en estireno (b) y añadien-  
do luego resina (a) y mezclando a fondo todos los compo-  
nentes. La resina preparada se desgasificó súbitamente an-  
tes del uso. Se preparó un laminado empleando métodos co-  
rrientes en la técnica de la impregnación y la vulcaniza-  
15 ción. Se empleó como refuerzo esterilla de fibra de vidrio  
de cordón picada, y el conjunto impregnado se recubrió con  
celofán, se encerró entre membranas metálicas de formado  
y se vulcanizó por medios corrientes.

20 A continuación se dan ejemplos comparativos.

#### Ejemplo A

	(a) poli(maleato/ftalato de propileno [relación molar 1/1/2] )	60 partes
25	(b) monómero MMA	20 "
	(c) monómero de estireno	20 "
	(d) peróxido de benzoilo	0,5 "

30 La composición resinosa comercial se suministró en  
forma de una mezcla de los componentes (a) y (b) en una re



lación ponderal 75/25 y se combinó con los componentes (c) y (b) para uso.

Se preparó un laminado de fibra de vidrio como en el Ejemplo 1.

5

Ejemplo B

- (a) poli(metacrilato de metilo) de peso molecular aproximadamente 100.000 31,8 partes
- (b) monómero MMA 59,4 "
- 10 (c) dimetacrilato de etilenoglicol 8,8 "
- (d) peróxido de benzoilo 0,5 "

Se preparó un laminado de fibra de vidrio como en el Ejemplo 1.

15

Ejemplo C

- (a) copolímero de MMA y estireno en la relación ponderal 65/35 (peso molecular aproximadamente 120.000) 25 partes
- 20 (b) monómero MMA 45 "
- (c) dimetacrilato de 1,3-butanodiol 10 "
- (d) monómero de estireno 20 "
- (e) peróxido de benzoilo 0,5 "

25 Se preparó un laminado reforzado de vidrio lo mismo que en el Ejemplo 1.

La tabla que se da a continuación presenta las características de duración de los laminados de esterilla de vidrio resultantes al exponerlos a las condiciones atmosféricas exteriores en Miami, Florida, durante 12 meses.

38479



T A B L A

	Ejemplo 1	Ejemplo A	Ejemplo B	Ejemplo C	
5	% de transmisión de luz blanca				
	Original	72	81	60	71
	12 meses	70	75	55	51
	% retención	97	93	92	72
10	Prominencia de fibra <sup>1</sup> 12 meses				
		2	3	6	6
	<sup>1</sup> Clasificación				
	0:ninguna				
	2:ligera				
15	3:alguna				
	6:mala				

Como se desprende evidentemente de la Tabla anterior, los laminados de vidrio formados con composiciones de resina tal como aquí se describen presentan una combinación de propiedades superior en aspectos sustanciales a los laminados formados con jarabes totalmente de resina acrílica y composiciones de resina poliéster disponibles en el comercio. Se observará, en particular, que el laminado del Ejemplo 1 tiene una combinación de mejor retención de transmisión de luz blanca y falta de desarrollo de prominencia de fibra que los laminados formados al emplear las resinas según se indica por los otros ejemplos. Los cambios en el brillo de superficie y en el color fueron en general mejores con el laminado del Ejemplo 1 que con

288479



los laminados de los otros ejemplos.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 11 de Junio de 1962, bajo el número 201.327, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

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 método para la preparación de una composición resinosa líquida caracterizada por la mezcla de (a) de 50 a 80 partes, aproximadamente, en peso, de metacrilato de metilo, (b) de 5 a 25 partes, aproximadamente, en peso, de un poliéster que contiene un producto  $\alpha$ ,  $\beta$ -etilénicamente no saturado y (c) de 12 a 45 partes, aproximadamente, en peso, de un polímero, soluble en el componente (a), del grupo formado por el poli(metacrilato de metilo) y por un copolímero de metacrilato de metilo preponderantemente, junto con una pequeña cantidad de otro monómero copolimerizable con él.

2.- Un método de acuerdo con el punto 1, caracterizado por que como componente (b) se usa el producto de la condensación de un alcohol polivalente y un ácido policarboxílico  $\alpha$ ,  $\beta$ -etilénicamente no saturado.

288479



3.- Un método de acuerdo con el punto 2, caracterizado por que dicho producto de condensación es poli(maleato de dipropileno) o poli(ftalato/maleato de propileno) que contiene ftalato y maleato en una relación molar comprendida en el intervalo entre 40 a 60 partes, aproximadamente, y 60 a 40 partes, aproximadamente.

4.- Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 3, caracterizado por que como componente (c) se usa un copolímero de metacrilato de metilo con una pequeña cantidad de estireno o acrilato de etilo.

5.- Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 4, caracterizado por la preparación de una composición resinosa líquida que tiene una viscosidad comprendida aproximadamente entre 2.000 y 2.500 centipoises a 25°C.

6.- Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 5, caracterizado por diluir la composición con otro monómero o mezcla de monómeros, preferiblemente estireno o vinil-tolueno, o mezclas de uno o ambos con acrilato de metilo, etilo o butilo.

7.- Método para la preparación de una composición resinosa líquida.

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



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

Madrid, 6 SEP. 1963

P. A.

Alfredo de Elzaburu  
Por Poder

288473

G.D.S.

- 10 -