

02 MAY. 1965

308962

P- 28.536



A 817 62
Case 3505 A WJR (ASM)

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 4 de febrero de 1.965, con el núm. 308.962

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de THE STANDARD OIL COMPANY, entidad norteamerica, establecida en Midland Building, Cleveland, Ohio, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR NUEVAS COMPOSICIONES DE PLASTICO REFORZADO, EN PARTICULAR, MATERIALES TERMOPLASTICOS INTERMEDIOS REFORZADOS"

Este invento se refiere a composiciones de plástico reforzadas y en particular a materiales termoplásticos intermedios reforzados, que pueden ser configurados fácilmente en estructuras, que son moldeables y convertibles con calor en estructuras rígidas y termoendurecibles que tienen propiedades químicas y físicas inesperadamente buenas.

Es conocido en la técnica utilizar un plastifican-



365

te líquido termoendurecible con una resina termoplástica para formar composiciones líquidas que pueden ser coladas o aplicadas como revestimiento sobre superficies y ser sub
siguientemente curadas o vulcanizadas tal como se describe
5 en las patentes USA nº 2.155.580; 2.155.591; patente canadiense 640.850 y patente británica 905.711. La sustitución de parte del plastificante convencional por un plastificante polimerizable, en una formulación de plastisol, está descrita en las patentes USA Nº 2.539.207 y 2.567.719.
10 La última patente describe también la inclusión de una resina termoendurecible en la formulación de plastisol. Es también conocido reforzar materiales termoplásticos curables por calor por inclusión en ellos de fibras tal como se describe en las patentes USA nº 2.815.309 y 2.912.418,
15 así como en la patente británica nº 906.475.

Es bien conocido que las resinas termoendurecibles tienen muchas propiedades deseables pero son relativamente difíciles de fabricar, y que las resinas termoplásticas son fabricadas más fácilmente, pero dejan mucho que desear
20 en cuanto al comportamiento del producto acabado. Sería altamente deseable obtener una composición y procedimiento que combinen la facilidad de fabricación de los termoplásticos con el buen comportamiento de los plásticos termoendurecibles en el producto final.

25 Por ello, es un objeto del presente invento proporcionar una nueva composición termoplástica que tiene una excelente "duración en almacenamiento" y puede ser manipulado de manera convencional y finalmente puede ser convertido rápidamente en un artículo termoendurecido en equipos
30 convencionales de moldeo y conformación, normalmente utiliza-

308962

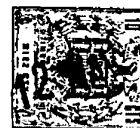


dos en la manipulación de resinas termoplásticas. Otro
objeto es la provisión de una estructura termoplástica
que puede ser moldeada, embutida y curada rápidamente pa-
ra producir una estructura termoendurecida reforzada. Es
5 también un objeto proporcionar artículos termoendurecidos
reforzados rígidos de diversas formas y tamaños que tienen
propiedades físicas y químicas inesperadamente buenas, por
procedimientos relativamente simples. Que se ha logrado
lo anteriormente citado y otros objetos, resultará eviden-
10 te a los técnicos en la materia, a partir de la siguiente
descripción y ejemplos ilustrativos.

La esencia de este invento reside en mezclas ter-
moplásticas, en su preparación y en la disponibilidad
para los fabricantes en una forma intermedia no curada, y
15 finalmente en una operación de configurado en que también
la reacción de termoendurecimiento se verifica en una
manera rápida y mejorada para producir el producto final
configurado termoendurecido, y opcionalmente reforzado.

Las composiciones termoplásticas de este invento
20 que pueden ser elaboradas de una forma convencional y
son convertibles en artículos termoendurecidos reforzados
en equipos convencionales de elaboración de termoplásticos,
pueden estar compuestas de 5 elementos; a saber, (A) una
resina termoplástica, (B) un polímero sintético termoen-
25 durecible, (C) un monómero de polialquenoilo polimerizable,
(D) un monómero de monoalquenoilo polimerizable de baja
volatilidad, y (E) una fibra de refuerzo dispersada al
azar. Además de los elementos mencionados antes, es tam-
bién frecuentemente deseable incluir pequeñas cantidades
30 de uno o más agentes modificadores, incluyendo estabiliza-

308962



25

5 dres a la luz y al calor, catalizadores de polimerización, inhibidores de polimerización, antioxidantes, agentes colorantes, sustancias pirofugantes tales como óxido de antimonio y determinados compuestos de fósforo, pigmentos, cargas tales como arcilla, talco, carbonato cálcico, silicato cálcico, vidrio hueco o microesferas de plástico tales como las descritas en las patentes USA números 2.797.201 y 2.978.339, y similares.

10 Las composiciones no curadas de este invento son útiles en, y sus recortes son reutilizables en, aquellas operaciones con plásticos bien conocidas tales como moldeo por inyección, moldeo por compresión, embutición, calandrado, soplado con formación por vacío y extrusión, así como otras. Las composiciones no curadas y curadas más
15 preferidas de este invento no son combustibles; es decir, son autoextintoras y no sustentan la llama.

Se prefiere que en las composiciones termoplásticas de este invento estén presentes entre 7 y 70 partes en peso del componente (A) y entre aproximadamente 93 a
20 30 partes en peso de los componentes (B), (C) y (D) por 100 partes de la suma de (A)+(B)+(C)+(D) (total de material resinoso). Además, se prefiere que estén presentes aproximadamente entre 0 y 80 partes en peso del componente (B), entre aproximadamente 0 y 80 partes en peso del
25 componente (C) y entre 10 y 100 partes del componente (D) por 100 partes de la suma de (B) + (C) + (D). Se prefiere también que, en la composición termoplástica del presente invento, estén presentes aproximadamente entre 0 y 50 partes en peso del componente (E) por 100 partes en peso de
30 la suma de (A) + (B) + (C) + (D) + (E). Es evidente que

308982

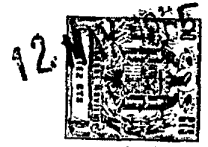


las composiciones que no contienen componente (E) no están reforzadas.

Las composiciones más preferidas de este invento están reforzadas y contienen entre 40 y 60 partes en peso del componente (A) y entre 60 y 40 partes en peso de los componentes (B), (C) y (D) por 100 partes en peso de la suma de (A) + (B) + (C) + (D) (total de material resinoso). Además, se prefiere en grado sumo que estén presentes entre 30 y 70 partes en peso del componente (B), entre 0 y 40 partes en peso del componente (C) y entre 10 y 70 partes en peso del componente (D) por 100 partes en peso de la suma de (B) + (C) + (D). Es también preferido en grado sumo, que en la composición termoplástica aquí realizada, estén presentes aproximadamente entre 20 y 50 partes en peso del componente (E) por 100 partes en peso de la suma (A) + (B) + (C) + (D) + (E).

El componente (A) del presente invento puede ser uno o más de los polímeros termoplásticos de haluro de vinilo bien conocidos, tales como policloruro de vinilo, polifluoruro de vinilo, polibromuro de vinilo, y similares. También están incluidos aquí copolímeros e interpolímeros de monómeros de haluro de vinilo de los antedichos tipos. Por ejemplo, se pueden utilizar, en lugar de los homopolímeros de cloruro de vinilo, copolímeros o interpolímeros componentes múltiples preparados a partir de mezclas de monómeros, que contienen cloruro de vinilo juntamente con una cantidad menor de material olefínico copolimerizable. Materiales olefínicos monómeros que pueden ser interpolimerizados con cloruro de vinilo incluyen otros haluros de vinilo, bromuro de vi-

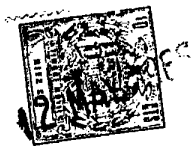
308962



nilideno; esteres de vinilo, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, cloroacetato de vinilo, cloropropionato de vinilo, benzoato de vinilo, clorobenzoato de vinilo y otros; ácidos acrílicos y alfa-
5 alcohol acrílicos, sus esteres de alcohol, sus amidas y sus nitrilos, tales como ácido acrílico, ácido cloroacrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de n-octilo, acrilato de 2-etil hexilo, acrilato de n-decilo, metacrilato
10 to de metilo, metacrilato de butilo, etacrilato de metilo, etacrilato de etilo, acrilamida, N-metil acrilamida, N,N-dimetil acrilamida, acrilonitrilo, cloroacrilonitrilo, metacrilonitrilo, etacrilonitrilo, y otros; compuestos vinil aromáticos tales como estireno, alfa-metilestireno,
15 dicloroestireno, vinil naftaleno y otros; esteres alcohólicos de los ácidos maleico y fumárico, tales como maleato de dimetilo, maleato de dietilo, y otros; éteres vinil alcohólicos y cetonas, tales como éter vinil metílico, éter vinil etílico, éter vinil isobutílico, éter 2-cloroetil vinílico;
20 vinil cetonas tales como metil vinil cetona, etil vinil cetona, isobutil vinil cetona, metil isopropenil cetona, y otros; y además otros materiales monocolefínicos tales como vinil piridina, N-vinil carbazol, N-vinil pirrolidona, metileno malonato de etilo, isobutileno, etileno, tricloro-
25 etileno, y otros diversos compuestos fácilmente polimerizables que contienen un único doble enlace olefínico, especialmente los que contienen el grupo $CH_2=C<$.

Las resinas de haluro de vinilo termoplásticas preferidas en el presente invento son las resinas de policloruro de vinilo que incluyen los homopolímeros y copolímeros
30

308902



de cloruro de vinilo y hasta aproximadamente 50% de al
menos otro monómero de monovinilo copolimerizable con clo-
ruro de vinilo. El cloruro de vinilo debe constituir al
menos 50% en peso de la mezcla total monómera utilizada
5 en la preparación de los interpolímeros de cloruro de vi-
nilo aquí utilizables. Por ejemplo, se pueden utilizar co-
polímeros de 50 a 99%, o más preferiblemente de 70 a 99%
en peso de cloruro de vinilo juntamente con 1 a 50%, o más
preferiblemente 1 a 30% en peso de cloruro de vinilideno,
10 un éster de vinilo, o un éster acrílico o metacrílico o
cualquiera de los otros materiales mono-olefínicos arriba
mencionados, o dos o más cualesquiera de éstos.

Las resinas termoplásticas de haluro de vinilo aquí
incluidas pueden ser producidas por cualquier método cono-
15 cido en la técnica, tal como por polimerización en solu-
ción, en masa o en medio acuoso. El método de polimeriza-
ción preferido es en medio acuoso.

Tal como se mencionó anteriormente, se pueden aña-
dir diversos agentes modificadores a las composiciones de
20 este invento. Así, se pueden añadir materiales para esta-
bilizar el policloruro de vinilo o los copolímeros de halu-
ro de vinilo contra la descomposición por calor, tales como
jabones de aluminio, bario y cadmio, oleato de calcio, es-
tearato de calcio, ricinoleato de calcio, carbonato de plo-
25 mo, tetrafenil estaño, tetraetil estaño, silicato de plomo,
aceites vegetales epoxidados, fosfato de hidrógeno y diso-
dio, etc. Se pueden utilizar cualquiera de los diversos
estabilizadores, bien conocidos, para las resinas de haluro
de vinilo sin salirse del alcance de este invento, depen-
30 diendo la cantidad de estabilizador de la formulación parti-



cular empleada. Se ha encontrado que se puede utilizar ventajosamente aproximadamente entre 0,1 y 20% en peso de estabilizador, basado en el peso del copolímero de haluro de vinilo o del policloruro de vinilo.

5 El componente (B) del presente invento es un polímero sintético termoendurecible y preferiblemente puede ser una resina epóxido o una resina alcídica no saturada y polimerizable.

10 Las resinas alcídicas útiles aquí resultan de la reacción de alcoholes polihídricos y ácidos orgánicos carboxílicos resinificables, tales como ácidos polibásicos y sus anhídridos. Las resinas alcídicas aquí útiles están subdivididas frecuentemente en (1) resinas alcídicas ftálicas, (2) resinas alcídicas maleicas y (3) otras resinas
15 alcídicas.

Los poliésteres o resinas alcídicas preferidos en el presente invento son los que contienen suficiente insaturación olefínica de manera que sean termoendurecibles, y esta insaturación olefínica, deberá estar presente en los
20 poliésteres en la forma de unidades de ácido dibásico insaturado. Las otras partes de las moléculas de poliésteres preferidos pueden estar compuestas de unidades de ácido dibásico saturado, alcohol polivalente alifático y alcohol polivalente aromático.

25 Acidos y Anhídridos Dibásicos Insaturados

Acido maléico

Acido cloromaléico

Acido etil maléico

Anhídrido maléico

30 Anhídrido citracónico

308962



	Acido muconico
	Acido fumárico
	Acido aconítico
	Acido mesacónico
5	Acido itacónico
	Acido tetrahydro-ftálico
	<u>Acidos y anhídridos dibásicos saturados</u>
	Acido adípico
	Acido azelaico
10	Acido sebácico
	Acido dodecil-succínico
	Acido succínico
	Anhídrido tetracloroftálico
	Anhídrido ftálico
15	Acido ftálico
	Acido isoftálico
	Anhídrido hexahidroftálico
	Acido málico
	Acido cítrico
20	<u>Alcoholes polivalentes alifáticos</u>
	Etilenglicol
	Propilenglicol
	Trimetilenglicol
	Trietilenglicol
25	Pentaetilenglicol
	Polietilenglicol
	1,4-butanodiol
	Dietilenglicol
	Dipropilenglicol
30	2,2-dimetil-1,3-propanodiol

308962



Hexametilenglicol

1,4-ciclohexano dimetanol

Alcoholes polivalentes aromáticos

Alcoholes de xileno

5

Etil resorcina

Propil resorcina

2,4-dimetil resorcina

3,6-dimetil-1,2,4-bencenotriol

Etil-pirogalol

10

2,4-metil-1,4-dihidroxi naftaleno

3-metil-1,4,5-naftaleno triol

Dimetilol tolueno

Dimetilol xileno

Eteres bis-hidroxi etílicos o

15

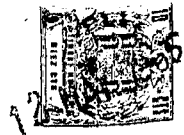
bis-hidroxi propílicos de resor-
cina, catequina e hidroquinonas

1,5-dihidroxi-naftaleno

4,4'-isopropiliden-bis-fenol, etc.

Las así llanadas resinas epoxi o resinas de etoxi-
20 leno son los compuestos que tienen un átomo de oxígeno
éter unido a dos átomos de carbono vecinales. El término
"resina epóxido" denota el producto resinoso de reacción
de determinados compuestos epóxido de éstos y compuestos
que tienen átomos de hidrógeno disponibles enlazados a
25 átomos de carbono por medio de átomos de oxígeno tales
como, por ejemplo, fenoles polivalentes y alcoholes po-
livalentes. Resinas epoxi aquí útiles incluyen tanto ma-
teriales líquidos como sólidos de esta clase. Las resi-
nas líquidas son generalmente de menor peso molecular rela-
30 tivo y las resinas sólidas son de mayor peso molecular

308962

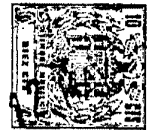


relativo. Una resina epóxido particularmente útil es el
es el producto de reacción de una epihalohidrina y un
fenol polivalente, cuyo ejemplo es bisfenol epiclorohidri-
na. Otras resinas epóxido apropiadas incluyen el producto
5 de reacción de epihalohidrinás y un alcohol polivalente,
tal como etilenglicol, propilenglicol, trimetilenglicol,
y similares. Otras resinas epóxido equivalentes son bien
conocidas para los expertos en la técnica de los plásticos.

Las resinas epoxi incluídas en el presente invento
10 son materiales polímeros con grupos epoxi terminales.
Las resinas epoxi son materiales termoendurecibles que
pueden ser convertidos en polímeros duraderos y reticula-
dos. La reacción de endurecimiento o curado puede compren-
der una variedad de reacciones químicas en las que los
15 grupos epoxi toman parte. Se requieren resinas modifica-
doras, agentes copuladores o catalizadores para llevar a
cabo la polimerización y reticulación finales.

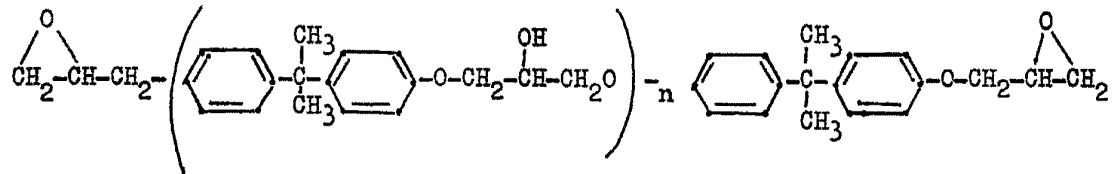
En general, las resinas epoxi que contienen grupos
aromáticos (a partir de fenoles), cuando están curadas
20 parece que ofrecen propiedades de resistencia mecánica
y resistencia química algo mayores que las basadas sobre
polioles alifáticos. Los tipos comerciales de resinas
epoxi están basados principalmente en bisfenol-A que es
el nombre común de 2,2-bis (p-hidroxifenil)propano,
25 $(\text{CH}_3)_2\text{-C}-(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$, un producto de condensación de aceto-
na y fenol. Se utiliza también bisfenol-F, producto de
condensación ácida de dos moles de fenol y un mol de form
aldehído , $\text{CH}_2\text{CH}-(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$, para la producción de resinas
epoxi. Las resinas epoxi comerciales (margen aproximado
30 de peso molecular entre 400 y 8.000) varían en aspecto

308962



5

desde líquidos viscosos a sólidos transparentes y quebradizos que funden a 155°C. Su estructura química (ilustrada por una resina bisfenol-A) se cree que es como sigue:



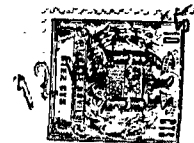
5 en que n es un número entero.

En resinas epoxi basadas en polioles distintos que el bisfenol-A la estructura corresponderá a la arriba mostrada, reemplazando la mitad poliol a las porciones de bisfenol-A mostradas.

10 Variando las condiciones de trabajo y las preparaciones de epíclorhidrina y bisfenol-A utilizadas en la fabricación, se pueden producir resinas con márgenes de peso molecular bajo, intermedio o elevado. Es la combinación de los grupos hidroxilo y epoxi en la resina con
15 reactivos polifuncionales, tales como poliaminas, anhídridos y resinas fenólicas y de urea, la que hace posible las resinas curadas. En general, en el presente invento se preparan las resinas epoxi líquidas, de bajo peso molecular y alto contenido epoxi.

20 Un gran número de reactivos químicos convertirán las resinas epoxi en polímeros duros, infusibles y reticulados. En el proceso de endurecimiento pueden estar complicados a la vez el grupo epoxi y el grupo hidroxilo, y se puede hacer que el curado tenga lugar a la temperatura ambiente o con calentamiento. En el presente invento,
25 se propone, y efectivamente es necesario, que el curado no tenga lugar a la temperatura ambiente o incluso a temperaturas ligeramente elevadas. El curado puede tener

308982

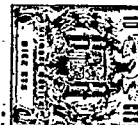


lugar por polimerización catalítica o por procesos de copu-
lación. Además, las resinas epoxi pueden ser consideradas
como polioles resinosos; pueden ser convertidas en esteres
de resinas epoxi por esterificación con ácidos orgánicos
5 monobásicos. Los esteres obtenidos se semejan en sus propie-
dades a las resinas alcídicas y pueden ser curados por seca-
do al aire o cocción.

En este momento el proceso de copulación es el méto-
do más deseable para curar las resinas epoxi. Los reactivos
10 utilizados en el proceso de copulación incluyen diaminas y
poliaminas primarias que contienen más de dos átomos de
hidrógeno disponibles para la reacción con los grupos epoxi
presentes en la resina, polisulfuros que contienen al menos
dos grupos HS-, anhídridos de ácidos carboxílicos y más pre-
15 feriblemente los anhídridos de ácidos carboxílicos dibásicos,
resinas co-reativas o de reacción mutua tales como amino-re-
sinas o resinas fenólicas y otras que contienen una plurali-
dad de grupos alcoholol disponibles para su interacción con
el grupo hidroxilo de la resina epoxi.

20 En el proceso de copulación se utilizan cantidades
estequiométricas o casi estequiométricas del agente de
copulación. En la reacción amina-resina epoxi, por ejemplo,
deberá estar presente suficiente cantidad de amina para pro-
ducir un polímero completamente reticulado, utilizando to-
25 dos los hidrógenos de la amina. Como ilustración, si se de-
sean las propiedades óptimas con metafenilen diamina,
 $C_6H_4(NH_2)_2$, como agente de curado, éste deberá estar com-
binado con una resina epoxi líquida con un índice epoxi de
200 en una proporción en peso de 14 partes de agente de cu-
30 rado por cada 110 partes de resina. Cantidades mayores o

308902



menores del agente de curado producirían un polímero que estaría copulado menos completamente.

Las aminas útiles como agentes de copulación incluyen las poliaminas alifáticas y las aromáticas, aunque la
5 resistencia química y resistencia mecánica a temperaturas elevadas de los polímeros curados con poliaminas aromáticas son significativamente mejores que las obtenidas con las poliaminas alifáticas, tales como dietilen-triamina. Las sales de amina, dicianidamida y las dihidrazidas pueden ser
10 clasificadas como agentes de curado latentes. Estos materiales se descomponen a temperaturas elevadas para rendir productos que son activos en el proceso de copulación y, por esta razón, son preferidos en el presente invento.

Se utilizan una variedad de anhídridos para curar
15 las resinas epoxi. En general, la reacción de anhídrido-resina epoxi es lenta incluso a temperaturas moderadamente elevadas y se requieren usualmente curados térmicos. Los anhídridos son también preferidos en el presente invento como agentes de copulación. En la práctica comercial se
20 utilizan, todos ellos, el anhídrido ftálico, anhídrido dodecenil succínico, anhídrido clorendico y dianhídrido pironelítico.

El componente (C) de las composiciones termoplásticas aquí incluídas incluye materiales monómeros que tienen
25 una pluralidad de grupos $\text{CH}_2=\text{C}<$ polimerizables, en los que dichos grupos están separados uno de otro por al menos un átomo participante, y tales materiales incluyen esteres de alilo tales como ftalato de dialilo, isoftalato de dialilo, tereftalato de dialilo, adipato de dialilo, succinato de dialilo, citrato de trialilo, maleato de dialilo,
30



itaconato de dialilo, oxalato de dialilo, glutarato de
dialilo, fumarato de dialilo, ftalato de dimetilalilo, adi-
pato de dimetalilo, acrilato de alilo, metacrilato de alilo,
acrilato de metilalilo, metacrilato de metalilo, éteres de
5 polialilo de alcoholes polivalentes, tales como dialil
etilen glicol, trimetalil glicerina, tetraalil pentaeritri-
ta, polialil sorbita, polialil inosita, polialil rafinosa
y similares; esterres de vinilo tales como fumarato de di-
vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de vinilo, acrilato
10 de isopropenilo; éteres de vinilo de alcoholes polivalentes
que incluyen diéter divinílico de etilen glicol, el éter de
divinilo de ciclohexano diol, trivinil glicerina, tetravi-
nil pentaeritrita, polivinileteres de sacarosa, polivinil
éteres de glucosa, polivinil éteres de almidón, y simila-
15 res; esterres acrílicos de alcoholes polivalentes, tales co-
mo diacrilato de etilen glicol, dimetacrilato de etilen
glicol, triacrilato de glicerina, hexacrilato de inosita,
tetrametacrilato de pentaeritrita, esterres poliactrilato de
sacarosa, glucosa, rafinosa, manita y similares; cianuro
20 de trialilo, triacrilil hexahidro triazina, trimetacrilil
hexahidro triazina, hexalil trimetileno trisulfona, dialil
melamina, metileno-bis-acrilamida, metileno-bis-metacrilami-
da, N,N-dialil acrilamida, N-alil acrilamida, N,N-dialil
metacrilamida, N-metalil metacrilamida, fosfato de triali-
25 lo, benceno fosfonato de dialilo, propeno-1-fosfonato de
dialilo, tetraalil silano, tetraalil estaño, tetravinil
germanio, dialil divinil silano, trialil vinil estaño, alil
trivinil germanio, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,8-nona-
dieno, divinilbenceno, diisopropenil benceno, trivinil ben-
30 ceno, tetraalil metano, tetrametil metano, tetravinil

308962



metano y similares, y otros descritos en las patentes USA
números 3.050.496; 2.991.276; 2.978.421; 2.716.418;
2.783.212; 2.712.004; 2.550.652; 2.475.846; 2.437.508;
2.341.334; 2.273.891 y la patente canadiense número
5 651.654. Los componentes preferidos (C) son los esteres
alílicos, esteres acrílicos de alcoholes polivalentes y
los fosfatos y fosfonatos de alilo, descritos anteriormen-
te de manera más completa.

El componente (D), de las composiciones termoplásti-
cas aquí incluídas incluye materiales monómeros de volati-
10 lidad relativamente baja, con un único grupo $>C=C<$ poli-
merizable, tales materiales incluyen los esteres de acrila-
to superiores tales como acrilatos de butilo, acrilatos de
amilo, acrilatos de hexilo, acrilato de ciclohexilo, acri-
lato de fenilo, acrilatos de heptilo, acrilatos de octilo,
15 acrilatos de nonilo, acrilatos de decilo, acrilatos de do-
decilo, acrilatos de octadecilo, y similares; los metacri-
latos de butilo, metacrilatos de amilo, metacrilatos de
hexilo, metacrilatos de octilo, metacrilatos de nonilo,
20 metacrilatos de decilo, metacrilatos de dodecilo, metacri-
latos de octadecilo y similares; los éteres de vinilo supe-
riores tales como vinil butil éter, los vinil amil éteres,
vinil hexil éteres, vinil ciclohexil éter, vinil fenil éter,
vinil heptil éteres, vinil octil éteres, vinil decil éteres,
25 vinil octadecil éteres, vinil-2-butoxi etil éter, vinil-2-
octoxi etil éter, vinil-3-butoxi propil éter, vinil-4-etoxi
butil éter, vinil-3-butoxi butil éter, y similares; los
esteres de vinilo superiores tales como butirato de vinilo,
hexanoato de vinilo, benzoato de vinilo, 2-etil hexanoato
30 de vinilo, octanoato de vinilo, laurato de vinilo y simila-

308052



res; esteres de alilo superiores tales como butirato de alilo, hexanoato de alilo, octanoato de alilo, benzoato de alilo, laurato de alilo, y similares; los esteres fumarato superiores tales como los fumaratos de dibutilo, fumaratos de diamilo, fumaratos de dihexilo, fumaratos de dioctilo, y similares; los esteres maleato superiores tales como los maleatos de dibutilo, maleatos de dihexilo, maleatos de dioctilo, maleatos de dicitclohexilo, y similares; los esteres superiores de ácido itacónico tales como el itaconato de dibutilo, los itaconatos de dihexilo, itaconatos de dioctilo, itaconatos de dilaurilo y similares; las acrilamidas N-sustituídas superiores tales como las N-butil acrilamidas, N-amil acrilamidas, N-hexil acrilamidas, N-ciclohexil acrilamida, N-fenilacrilamida, N-octil acrilamidas, N-decil acrilamidas, N-dodecil acrilamidas, N,N-dietil acrilamida, N,N-dibutil acrilamida, N,N-dioctil acrilamida, N-metilol acrilamida, N-etanol acrilamida, N-propanol acrilamidas, los éteres butílicos de N-metilol acrilamida, y similares; las metacrilamidas N-sustituídas tales como las N-butil metacrilamidas, N-amil metacrilamidas, N-hexil metacrilamidas, N-ciclohexil metacrilamida, N-fenil metacrilamida, N-octil metacrilamidas, N-decil metacrilamidas, N-dodecil metacrilamidas, N,N-dietil metacrilamida, N,N-dipropil metacrilamidas, N,N-dibutil metacrilamidas, N,N-dihexil metacrilamidas, N-metilol metacrilamida, N-etanol metacrilamida, N-butanol metacrilamidas, el éter butílico de N-metilol metacrilamida, y similares; vinil imidas tales como N-vinil succinimida, N-vinil ftalimida y similares; las vinilcetonas superiores tales como las vinil butil cetonas, vinil amil cetonas, vinil hexil cetonas,

308962



1965

vinil octil cetonas, y similares.

Se prefiere que las composiciones termoplásticas de este invento incluyan también un catalizador de polimerización o un iniciador de radicales libres, y preferiblemente uno que genere radicales libres sólo a altas temperaturas.

Entre los catalizadores de polimerización útiles en el presente invento están incluidos super peróxidos inorgánicos tales como peróxido de bario, peróxido de sodio, ozono, etc; peróxidos de diacilo simétricos tales como peróxido de acetilo, peróxido de laurilo, peróxido de benzoilo, peróxido de succinilo, peróxido de anisoilo, etc.; perbenzoato de butilo terciario, hidroperóxido de butilo terciario, peróxido de furoilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de toluilo, peróxido de benzoilo, hidroperóxido de ciclohexilo, hidroperóxido de p-bromo benzoilo, peróxidos de terpenos tales como hidroperóxido de pinano e hidroperóxido de p-mentano, peróxidos de los aceites secantes tales como los formados por oxidación de aceites de linaza, etc.; otros diversos per-compuestos tales como perboratos, percloratos, ozonidos, etc.; peróxidos de dialcoholo tales como peróxido de dibutilo terciario, peróxido de dicumilo, peróxido de metil etil cetona, y agentes productores de radicales libres tales como 1,1,2,2-tetra-etil-1,2-difeniletano, alfa-metil-alfa-etil, beta-metil-beta-etil-alfa, beta-difeniletano, etc. La utilización de energía radiante tal como radiación nuclear, rayos X, radiación ultravioleta e infrarroja y similares, para la iniciación del curado, está también dentro del alcance del presente invento.

300000



El componente (E) de la composición termoplástica aquí incluida puede ser cualquier fibra, natural o artificial, o combinaciones de naturales y artificiales. El término "fibra" tal como se utiliza aquí incluye materiales naturales tales como algodón, lino, cáñamo, lana, orin y seda, e incluye objetos largos y delgados que junto con su forma filiforme poseen considerable resistencia a la tracción, tenacidad, y flexibilidad. El término "fibra" incluye también productos de origen no natural, tales como rayón de viscosa y rayón acetato, nylon, Orlon, Vinyon, Saran, arolac, Ardil, Dacron y Vicara. Algunas de estas fibras artificiales, por ejemplo rayón de viscosa y las diversas fibras de proteína hiladas dos veces tales como arolac (de caseína), Ardil (de guisantes), y Vicara (de ceína), son de carácter "semi-sintético".

En la naturaleza existen también materiales fibrosos de carácter inorgánico, tales como asbestos y otros silicatos, y existen varias sustancias inorgánicas que pueden ser transformadas a formas de fibras, tales como acero, aluminio, tungsteno, molibdeno, carbono, silicato de aluminio, grafito, lana mineral, tantalio, cuarzo, y vidrio. El módulo de elasticidad (módulo de Young) es una magnitud importante para caracterizar una fibra, hilo o cordón; representa su rigidez midiendo la resistencia inicial contra la extensión. En el presente invento se prefieren las fibras que tienen un módulo de elasticidad de más de $3,5 \times 10^5$ kg/cm² y se prefieren más aún aquellas fibras que tienen un módulo de elasticidad por encima de 14×10^5 kg/cm² aproximadamente. Tales fibras incluyen las de acero, cuarzo, vidrio, y similares. Las fibras de

308962



vidrio son las preferidas en grado sumo en el presente invento.

5 Las fibras aquí útiles son empleadas en una manera al azar, preferiblemente en forma de mecha molida o hebra y esterilla molida a partir de ésta, que se distingue del filamento continuo y de las formas tejidas de las fibras. El tamaño de la sección transversal de las fibras individuales aquí útiles no es crítico, siendo la única condición que esté dentro del margen de las fibras. Las fibras
10 aquí útiles pueden tener también superficies revestidas para mejorar sus propiedades físicas y químicas. Por ejemplo, las fibras de vidrio de acabado con cromo o de acabado con silano son ejemplos representativos de fibras revestidas que son útiles en el presente invento.

15 El procedimiento para preparar composiciones plásticas reforzadas curadas finales, aquí realizadas, consiste usualmente en tres operaciones principales. En la primera operación, la resina de lacturo de vinilo, el polímero sintético termoendurecible, el monómero polimerizable de polialquenoilo, el monómero polimerizable de monoalquenoilo
20 y las fibras son mezclados con medios mezcladores apropiados. Se prefiere algunas veces uno o todos los materiales resinosos y monómeros para lograr una mezcla de una viscosidad deseada y añadir entonces las fibras a la mezcla resina-monómeros. Los estabilizadores, activadores y catalizadores son añadidos también a la mezcla; sin embargo, se prefiere generalmente añadir el catalizador como el último ingrediente. El tiempo de mezclado resulta importante
25 en un mezclador del tipo de cuchilla en que tiene lugar un considerable cizallamiento. El mezclado en tal dispo-
30

308962



sitivo deberá estar limitado a una duración de unos pocos minutos para impedir la rotura y corte de las fibras, que podría tener lugar.

5 En segundo lugar, la mezcla coherente obtenida de la primera operación puede ser laminada sobre una calandra o dispositivo similar; o también puede ser prensada a hojas u otros artículos configurados a una temperatura entre 115 y 132°C aproximadamente.

10 En un procedimiento alternativo de las dos primeras operaciones arriba citadas, los diversos ingredientes de resina y fibras son mezclados por aplicación con aire sobre un táñiz u otra base porosa y la hoja resultante, consolidada en forma suelta, es seguidamente comprimida y parcialmente fundida en un aparato apropiado tal como un Rotocure
15 para formar una estructura termoplástica.

En la tercera operación se forma la estructura y se cura a una temperatura desde 120 hasta 205°C, y preferiblemente a aproximadamente 150°C. Esta operación se puede llevar a cabo por la conformación y curado parcial
20 de una estructura en el molde, seguidas de un curado posterior fuera del molde en un área de caldeo apropiado, tal como un horno.

En los siguientes ejemplos ilustrativos, las cantidades de ingredientes utilizados están expresadas como partes en peso, salvo que se indique lo contrario.
25

EJEMPLO I

(A) Una mezcla de 281 g de un copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo de peso molecular medio y de finalidad general, que contiene aproximadamente 3% de acetato de vinilo (VYNW, Union Carbide Plastics Co.), 94 g de
30



un copolímero de peso molecular medio de cloruro de vinilo-
acetato de vinilo que contiene aproximadamente 14% de aceta-
to de vinilo (FCR, Diamond Alkali), 175 g de una carga de
silicato de aluminio (ASP-400, Minerals & Chemical Philipp
5 Corp.) y 21 g de un compuesto estabilizador de vinilo de
la sal dibásica de plomo de ácido fosforoso (Dyphos, Natio-
nal Lead Co.), fue amasada en una amasadora tipo Baker-
Perkin equipada con cuchillas en forma de sigma. A la mez-
cla seca resultante se añadió una combinación de 115 g de
10 N-t-octil acrilamida (preparada por la reacción de alfa-
diisobutileno y acrilonitrilo en presencia de ácido sulfú-
rico) y 8 g de peróxido de dicumilo disueltos en una solu-
ción previamente preparada de 230 g de un poliéster no sa-
turado en 115 g de ftalato de dialilo. El poliéster era
15 sólido a la temperatura ambiente y estaba compuesto de uni-
dades de ácido ftálico, ácido maleico y propilén glicol.
Este poliéster contenía aproximadamente 28% de unidades
insaturadas del tipo $\text{-}\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{-CH=CH-}\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{-}$ y es conocido también
como CoRezyn-6, Commercial Resins Corp. Durante esta ope-
20 ración de amasado que duró 20 minutos, la amasadora Baker-
Perkin fue calentada a 50-60°C con vapor de agua, mientras
se continuaba el amasado y se suspendía el caldeo externo,
se añadió suficiente hielo seco a la composición plástica
dentro de la amasadora para enfriarla y producir un produc-
25 to algo duro y granular, El producto granular fue transpor-
tado entonces en porciones a una amasadora Waring Blendor,
en la que fue molido hasta un sólido más uniforme, finamen-
te dividido.

Una porción de la mezcla de resina anteriormente
30 preparada (910 gramos) fue tamizada y dispersada uniforme-

308902



mente entre 8 capas (cada una de 250 x 1.214 mm aproximada-
mente) de esterilla de fibras de vidrio molido dispersadas
al azar, de 50 mm de longitud (607 g total, densidad 230 g
por m²). Este compuesto resultante contenía 40% en peso
5 de refuerzo de vidrio basado sobre el peso total de fibra
de vidrio más resina más carga. Esta estructura compuesta
fue seguidamente cubierta sobre las superficies exteriores
con película de celofán y fue entonces alimentada a través
de un aparato Rotocure. El aparato Rotocure fue hecho fun-
10 cionar a 126°C y a una presión hidráulica de 10,5 kg/cm².
El tiempo de permanencia de la hoja en el aparato fue de
1 1/4 minutos. El objeto de esta operación era compactar
la mezcla vidrio-resina y fusionar parcialmente los compues-
tos orgánicos en la mezcla. La hoja resultante (denominada
15 producto de molino) era una hoja enteriza, fuerte y flexi-
ble. Resultaba evidente que no había tenido lugar sustan-
cialmente ninguna reacción de reticulación o termoendureci-
miento en la hoja, en este momento.

La técnica precedente fue utilizada para preparar
20 varias hojas termoplásticas flexibles y reforzadas a partir
de diversas combinaciones de resinas, cargas, fibras, cata-
lizadores y estabilizadores. Las diversas combinaciones
fueron hechas para estudiar las diversas variables de formu-
lación. Fueron medidos los efectos sobre el tratamiento y
25 sobre las propiedades físicas y mecánicas antes y después
del curado.

(B) Un método para curar la hoja preparada tal como
en (A), arriba, es como sigue:

(1) Unas hojas planas, con objeto de ensayar las
30 propiedades mecánicas, fueron curadas en un bastidor de



100 x 150 mm hecho de aluminio de 6 mm de espesor y unido con tornillos a una hoja sólida de aluminio (6 mm de espesor). Una inserción de aluminio (también de 100 x 150 x 6 mm) fue colocado sobre la parte superior de la muestra a curar, de manera que se ejerció una presión uniforme conocida sobre la muestra. Una prensa hidráulica con placas eléctricamente calentadas (241,3 x 317,5 mm) y una presión total de pistón de 18.000 kg fue utilizada para curar muestras planas. Las propiedades características de las muestras planas curadas están dadas en la Tabla I. Estas muestras fueron curadas colocando el molde de aluminio no calentado, que contenía la muestra, dentro de la prensa que fue regulada a la temperatura designada de curado. La presión mantenida durante el curado fue aplicada inmediatamente sin ninguna tolerancia para "período de calentamiento". Después de ser curado durante el tiempo especificado, el molde que contenía la muestra fue sacado de la prensa calentada y usualmente fue dejado enfriar ligeramente antes de que la muestra curada fuese sacada; en muchos casos este período de enfriamiento no es necesario.

(2) Se prepararon artículos configurados o moldeados a partir del producto de (A). Las condiciones de moldeo, de entre 3-6 minutos en el molde, a una presión entre 14 y 21 kg/cm², y a 150-160°C dieron buenos resultados. Un cierre firme del molde parece que reduce grandemente la tendencia de la superficie de la muestra a desgarrarse. Se prepararon artículos de formas complicadas y diferentes grados de embutición a partir de la hoja plana descrita en (A). Los artículos de esta naturaleza fueron preparados con y sin recubrimientos de superficie no reforzada sobre

308962



La muestra. Se prepararon artículos moldeados con proporciones de embutición tan altas como 50%. Se prepararon excelentes muestras moldeadas, por moldeo por compresión en un troquel de metal enfrentado comercialmente que tenía radios algo pronunciados (radio de aproximadamente 3 mm). Se utilizó una prensa de 150 tns. con placas caldeadas por vapor, con los troqueles de metal enfrentados comerciales. Unas porciones de las muestras moldeadas y curadas de esta manera fueron cortadas a lo largo de las áreas planas y sometidas a ensayo con los siguientes resultados:

		<u>Condiciones de curado</u>	
		<u>Cuatro minutos a 150°C y 19 kg/cm²</u>	<u>6 minutos a 160°C y 17,4 kg/cm²</u>
15	Módulo de flexión x 10 ⁵ kg/cm ² , 80°C	0,305	0,479
	Resistencia a la flexión x 10 ³ kg/cm ² , 80°C	0,557	0,956

TABLA I

Propiedades físicas de producto de molino curado, preparado por el procedimiento (B) (1) del ejemplo 1.

		<u>Condiciones de curado, temperatura °C, presión kg/cm², 15 minutos</u>	
		<u>160°C; 14 kg/cm²</u>	<u>160°C; 28 kg/cm²</u>
25	Módulo de flexión x 10 ⁵ kg/cm ² , 80°C	0,482	0,592
	Resistencia a la flexión x 10 ³ kg/cm ² , 80°C	0,050	1,260
	Resistencia a la flexión x 10 ³ kg/cm ² , 25°C	2,182	2,536
30	Módulo de flexión x 10 ⁵ kg/cm ² , 25°C	1,260	1,368
	Módulo de tracción x 10 ⁵ kg/cm ² , 80°C	0,246	0,249
	Resistencia a la tracción x 10 ³ kg/cm ² , 80°C	0,949	0,942

302062



TABLA I (continuación)

	<u>160°C;</u> <u>14 kg/cm²</u>	<u>160°C;</u> <u>28 kg/cm²</u>	
5	Módulo de tracción x 10 ⁵ kg/cm ² , 25°C	0,382	0,370
	Resistencia a la tracción x 10 ³ kg/cm ² , 25°C	1,117	1,047
	Temperatura de distorsión por calor, °C	>184	>187
10	Impacto Izod (m./kg)	5,86	8,2

EJEMPLO II

(A) Se preparó una composición termoplástica-termo
endurecible no reforzada útil, entre otras cosas, para co-
locar revestimientos superficiales sobre las composiciones
15 descritas en el Ejemplo I, de la siguiente manera.

Los siguientes materiales fueron mezclados en una
amasadora de rodillos con rodillos calentados a 126-132°C:

	VYNN	42,3 Partes
20	Acryloid K-120-M (Polimetacrilato de metilo, Rohm & Haas)	7,7 "
	CoRezyn-6	16,67 "
	Ftalato de dialilo	16,67 "
	t-octil acrilamida	16,67 "
25	Carga de silicato de aluminio	5,67 "

La plastificación de la mezcla tuvo lugar aproximadamente
en un minuto o menos en la amasadora. Entonces la tempera-
tura del rodillo fue disminuído a 104°C y el catalizador
(una parte de peróxido de dicumilo) fue mezclado entonces
30 en aquella. En un espacio de 2 ó 3 minutos se completó el
mezclado y la hoja fue sacada con un espesor de 0,25 a 0,62
mm.

La hoja anterior puede ser laminada o fusionada al

302962



producto de molino descrito en el Ejemplo I durante el ciclo de Rotocure, o como una parte de la operación de precalentamiento que puede preceder a la operación de moldeo. Cuando este recubrimiento u hoja superficial es aplicado durante la operación en el Rotocure, las condiciones no necesitan ser alteradas grandemente de las utilizadas normalmente con el producto de amasadora no revestido descrito en el Ejemplo I.

Quando este recubrimiento no reforzado es aplicado a una superficie en una prensa como parte de una operación de precalentamiento, se prefiere usualmente calentar el recubrimiento a aproximadamente 132°C en la prensa, durante 10 a 15 segundos antes de que se aplique la presión. Se ha encontrado que son adecuadas presiones del orden de 14 kg/cm².

Se prefieren condiciones de moldeo de 3-6 minutos, 14 kg/cm² y 150-160°C. Son altamente deseables grados firmemente cerrados del molde. Fueron moldeados satisfactoriamente artículos a partir del producto de amasadora con recubrimientos superficiales en moldes de compresión que requirieron proporciones de embutición tan altas como 50%. Se obtuvieron buenas muestras de artículos moldeados a partir de un molde comercial moderadamente complejo que contenía radios pronunciados de aproximadamente 3 mm. Se utilizó una prensa de 150 toneladas con placas calentadas con vapor para moldear por compresión estos artículos.

En la receta precedente se varió la proporción en peso de los componentes termoendurecibles a los termoplásticos dentro del margen de 60-40 a 40-60. Se emplearon otras resinas de cloruro de vinilo con resultados similares.

308062



Estabilizadores de vinilo pueden ser incluidos en la receta, aunque se han obtenido excelentes resultados sin estabilizadores.

(B) Unas muestras de: (1), una composición curada de poliéster reforzada con fibras de vidrio convencionales que está fuera del alcance del presente invento (comparación), (2) una composición reforzada curada de acuerdo con el Ejemplo I (A) y (3) una composición reforzada y curada que tiene en ambos lados un recubrimiento superficial no reforzado de acuerdo con el Ejemplo II (A), fueron preparadas y ensayadas en cuanto a la absorción de agua. Los ensayos de absorción de agua estaban basados en la norma ASTM D 570-59 AT con una diferencia - las muestras fueron moldeadas en un molde cuadrado de 50 mm, en lugar de en un molde de disco de 50 mm de diámetro.

(1) La porción de resina de la composición estaba compuesta de lo siguiente:

	CoRezyn-2 ⁽⁻⁾	43 Partes
	Monómero de estireno	28 "
20	Carga de silicato de aluminio	29 "
	Feróxido de benzoílo	0,8 "

(-) Una resina sólida de poliéster preparada por la esterificación-condensación de óxido de propileno con ácido isoftálico y ácido maleico. Esta resina contiene aproximadamente 18% en peso del grupo

0	0
"	"

-C-CH=CH-C-

Se extendió una cantidad suficiente de la mezcla anterior sobre cuadrados de 50 mm. de esterilla de vidrio compuesta de fibras de vidrio, dispersadas al azar, de 50 mm de longitud (Owens Corning M 700), para producir el contenido final de vidrio de 40% en peso. Los cuadrados

300000



resultantes fueron colocados en un molde que había sido precalentado a 112,5°C y fueron curados durante 5 minutos. Durante los últimos tres minutos del ciclo de curado se aplicaron a la estructura 35 kg/cm². Aparecieron algunas proyecciones sobre los rebordes de la muestra, que fueron separadas sometiendo los rebordes ligeramente a chorro de arena. El espesor medio del producto reforzado curado era de 3 mm ± 0,12 mm.

(2) Se preparó una estructura cuadrada termoendurecida y reforzada utilizando un componente de resina de:

	Proporción 2/1 en peso de VYNW/FCR	45	Partes
	2/1/1 CoRezyn-1 ⁽⁻⁾ /t-octil acrilamida/ ftalato de dialilo	55	"
	(---)Epoxol 9-5	1	"
15	Ferro 6V6A (estabilizador de vinilo no jabonoso que contiene 4,5% de Ba, 2,5% de Cd, y 1% de Zn)	1	"
	Peróxido de dicumilo	1	"
	Carga	-	

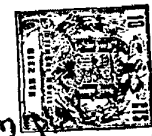
(-) CoRezyn-1 es similar a CoRezyn-6 excepto en que contiene aproximadamente 24% en peso del grupo

$$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{-C-CH=CH-C-} \end{array}$$

(---) Un aceite vegetal epoxidado que contiene un mínimo de 9% de oxígeno oxirano y una media de más de 5 grupos epóxido por molécula, Swift & Company.

La mezcla de resina precedente fue pulverizada sobre suficiente esterilla de vidrio como en (1), arriba, para dar una composición final con un contenido final en vidrio del 40% en peso. El compuesto resultante fue fundido en un cuadrado de 50 mm tal como se describe en (1), arriba. El espesor medio de estas muestras era de 2,4 mm ± 0,075 mm.

308962



(3) Varios cuadrados de 50 mm de compuesto no curado, tal como se describe en (2), arriba, fueron recubiertos por ambas caras con un revestimiento de aproximadamente 0,37 mm de espesor, antes de ser curados en el molde.

5 El revestimiento fue preparado amasando la siguiente mezcla tal como se describe con más detalle en el Ejemplo II (A):

	VYNN	66 2/3 Partes	
10	3/3/2 en proporción en peso de CoRezyn-6/ ftalato de dialilo/t-octil acril amida	33 1/3	"
	Epoxol 9-5	3	"
	Ferro 1237 (-)	1	"
	Peróxido de dicumilo	0,4	"
15	(-) Un estabilizador de vinilo líquido, que contiene Ba, Cd y Zn, Ferro Chemical Corp.		

Se requirió también un ligero tratamiento de chorro de arena de los rebordes para separar las proyecciones desde estas muestras, después que fueron sacadas de los moldes de curado. El espesor medio de las muestras con revestimiento era de $3,3 \text{ mm} \pm 0,125 \text{ mm}$.

Las muestras curadas (1), (2) y (3) fueron acondicionadas en un horno a 105°C durante una hora. Seguidamente fueron sumergidas en agua desionizada. Se efectuaron pesadas antes y después del acondicionamiento, después de 24 horas, después de una y dos semanas y después de cada dos semanas subsiguientes. Los resultados de los ensayos de absorción de agua, expresados como % de aumento de peso, se muestran en la Tabla II.

308962



TABLA II

		<u>Muestra</u>		
<u>Tiempo de inmersión</u>		<u>(1)</u>	<u>(2)</u>	<u>(3)</u>
	24 Horas	0,22%	0,15%	0,11%
5	1 Semana	0,50	0,37	0,26
	2 Semanas	0,68	0,48	0,33
	4 Semanas	0,79	0,59	0,41
	6 Semanas	0,86	0,68	0,48

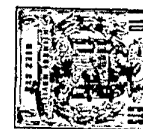
Resulta evidente de la Tabla II que la muestra de
10 comparación (1) había ganado 20-30% más de peso que la com-
posición de este invento sin recubrimiento superficial (2)
y 40-50% más de peso que las composiciones de este invento
que tienen el recubrimiento superficial incluido en este
invento (3). Resulta también evidente que las composicio-
15 nes de este invento que no tienen recubrimiento (2) habían
ganado aproximadamente 30% más de peso que las que tenían
un recubrimiento (3).

EJEMPLO III

Este ejemplo demuestra la ventaja de la velocidad
20 de curado de las composiciones del presente invento cuan-
do son comparadas con las velocidades de curado para las
composiciones realizadas en la solicitud de patente USA
pendiente, serial nº 267.813.

Se empleó un registrador Leeds y Northrup Speedomax,
25 tipo G, para registrar los cambios en temperatura frente al
tiempo de las muestras, detectados por un termopar. Se
empleó un bastidor para mantener la punta del termopar
(hierro-constantan) en el centro de la muestra a ensayar.
El bastidor fue hecho de placa de aluminio de 6 mm y tenía
30 un reborde de 25 mm de ancho, que formaba un hueco central

308962



cuadrado de 50 mm. Centrado en un lado había un tubo de
acero de 3 mm de diámetro exterior, por medio del cual el
termopar estaba centrado en la cavidad y el tubo fue com-
primido para mantener en su sitio el alambre. Se utilizó
5 una prensa Pasadena Hydraulic eléctricamente calentada con
control automático de temperatura. La variación de la tem-
peratura de la prensa en el margen de 150°C era de $\pm 2,3^{\circ}\text{C}$.

La mezcla, usualmente un polvo semi-seco, fue pren-
sada en forma de hoja en una prensa a 93°C bajo 14 kg/cm²
10 durante 4 minutos. Se utilizaron separadores para produ-
cir una hoja de 4,7 mm de espesor. Las hojas reforzadas
eran usualmente de aproximadamente 3 mm de espesor.

Seguidamente las hojas prensadas fueron cortadas
en cuadrados de 50 mm. Se colocó un cuadrado sobre cada
15 lado de la punta del termopar. Si la hoja prensada era
rígida se hizo una pequeña muesca para el tubo. La mues-
tra con bastidor (emparedada entre celofán y un ferrotipo)
fue colocada en la prensa y se aplicó inmediatamente una
presión de 35 kg/cm². La abertura de partida en la prensa
20 era de 25 mm y se registró el momento en que se aplicó
primeramente presión a la muestra. Para calcular el tiempo
hasta el máximo de exotermicidad, se midió el tiempo des-
de el momento en que la prensa se cerró sobre la muestra
hasta la intersección de las tangentes trazadas por cada
25 lado del pico asimétrico de un diagrama de tiempo frente
a temperatura.

(A) Las composiciones utilizadas en los ensayos
de exotermicidad fueron mezclas de los siguientes in-
gredientes:

300062



12

	3/1 VYNW/PCR	50 Partes
	CoRezyn-1	25 "
	Ftalato de dialilo	12,5 "
	Monómero de monoalquenoilo	12,5 "
5	Epozol 9-5	3 "
	Ferro 1237	1 "
	Peróxido de dicumilo	1 "

Se mantuvo la temperatura de la prensa a $150^{\circ}\text{C} \pm 2,0^{\circ}\text{C}$

Los resultados de los ensayos están dados en la Tabla III.

10

TABLA III

<u>Monómero</u>	<u>Máximo exotérmico °C</u>	<u>Tiempo hasta el máximo</u>
Ftalato de dialilo (comparación)	164	5 min. 9 seg.
t-octil acrilamida	181,5	3 min. 48 seg.
15 Acrilato de 2-etilhexilo	193	4 min. 16 seg.
2-etilhexoato de vinilo	187,5	4 min. 31 seg.
Vinil 2-butoxietyl éter	187	3 min. 19 seg.
N-vinil ftalimida	211,5	3 min. 31 seg.
N-vinil succinimida	224,5	2 min. 51 seg.

20

(B) Se repitió el procedimiento (A) de este ejemplo, excepto en que el monómero utilizado era siempre t-octil acrilamida y la proporción de t-octil acrilamida a ftalato de dialilo había sido variada tal como se muestra en la Tabla IV. La receta empleada era:

25	3/1 VYNW/PCR	200 Partes
	CoRezyn-1	100 "
	t-octil acrilamida	variable
	Ftalato de dialilo	variable
	Epozol 9-5	3 phr (-)
30	Ferro 1237	1 phr
	Peróxido de dicumilo	1 phr

(-) phr = partes por cien partes

308962

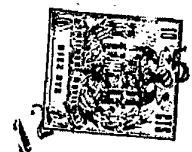


TABLA IV

<u>Partes de t-octil acrilamida</u>	<u>Partes de ftalato de dialilo</u>	<u>Máximo exotérmico °C</u>	<u>Tiempo hasta el máximo</u>
0	100	180,5	5 min. 7 seg.
25	75	182	4 min. 24 seg.
50	50	184,5	3 min. 44 seg.
75	25	182,5	3 min. 31 seg.
100	100	208	3 min. 21 seg.
75	75	195	3 min. 35 seg.

Tiempos más cortos hasta el máximo, que cualquiera de los mostrados en la Tabla IV, se obtuvieron cuando se emplearon en la receta 100 partes de t-octil acrilamida y nada de ftalato de dialilo.

EJEMPLO IV

Se prepararon una serie de hojas curadas no reforzadas a partir de la siguiente receta:

3/1 VVINW/PCR	200 Partes
CoRezyn-6	Variable
t-octil acrilamida	Variable
Ftalato de dialilo	Variable
Epoxol 9-5	3 phr
Ferro 1237	1 phr
Peróxido de dicumilo	1 phr

Los resultados están dados en la Tabla V.

TABLA V

<u>Partes de CoRezyn-6</u>	<u>Partes de t-octil acrilamida</u>	<u>Partes de ftalato de dialilo</u>	<u>Flexión a 80°C</u>		<u>Flexión a 25°C</u>	
			<u>Resistencia x10³</u>	<u>Módulo x10⁵</u>	<u>Resistencia x10³</u>	<u>Módulo x10⁵</u>
125	75	0	0,0126	0,0124	0,4516	0,2931
133	40	27	0,0132	0,0223	0,4740	0,3423

308000



EJEMPLO V

(A) Se determinaron las propiedades físicas de materiales reforzados curados preparados a partir de la receta que tiene los componentes de resina siguientes:

5	3/1 VYNW/PCR	50 Partes
	CoRezyn-1	25 "
	Ftalato de dialilo	12,5 "
	Monómero	12,5 "
	Epoxol 9-5	3 "
10	Ferro 1237	1 "
	Peróxido de dicumilo	1 "

El material final estaba compuesto de una mezcla íntima de 40% en peso de fibras de vidrio dispersadas al azar y 60% del componente de resina. Las estructuras reforzadas fueron curadas a 150°C, 14 kg/cm², cada una durante 30 minutos. Los artículos curados resultantes tenían las propiedades enumeradas en la Tabla VI.

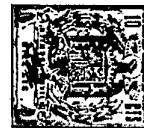
TABLA VI

20	<u>Monómero</u>	<u>Resistencia a la flexión (80°C) x 10⁵</u>	<u>Módulo de flexión (80°C) x 10⁵</u>
	Acrilato de 2-etil hexilo	0,223	0,117
	Itaconato de dibutilo	0,146	0,0667
	Vinil 2-butoxietyl éter	0,149	0,0575
25	N-vinil ftalimida	0,573	0,388
	N-vinil succinimida	0,580	0,380
	t-octil acrilamida (-)	0,311	0,146

(-) 35% de esterilla de vidrio.

(B) Se repitió el procedimiento de (A) de este ejemplo, utilizando proporciones variables de t-octil acrilamida y ftalato de dialilo en la receta de resina.

309962



La receta utilizada era:

	3/1 VYNW/FCR	200 Partes
	CoRezyn-1	100 "
	t-octil acrilamida	Variable
5	Ftalato de dialilo	Variable
	Epoxol 9-5	3 phr
	Ferro 1237	1 phr
	Peróxido de dicumilo	1 phr

10 Muestras íntimamente mezcladas, que contenían 65% en peso del componente de resina de la anterior receta y 35% en peso de fibras de vidrio dispersadas al azar, fueron configuradas en hojas y curadas a 150°C y 14 kg/cm2 durante 30 minutos. Se encontró que las muestras curadas tenían las propiedades dadas en la Tabla VII.

15 TABLA VII

20	Partes de t-octil acrilamida	Partes de ftalato de dialilo	<u>Flexión a 30°C</u>		<u>Flexión a 35°C</u>	
			Resistencia x10 ³	Módulo x10 ⁵	Resistencia x10 ³	Módulo x10 ⁵
	0	100	0,282	0,177	2,145	1,096
	25	75	0,312	0,179	1,785	1,040
	50	50	0,311	0,146	1,764	1,061
	75	25	0,239	0,115	1,785	1,033
25	100	0	0,195	0,078	1,547	0,900
	100	100	0,325	0,199	1,940	1,040
	75	75	0,405	0,173	1,624	0,914

EJEMPLO VI

30 Tal como se describe en el Ejemplo III, se determinaron las exotermicidades en el curado de composiciones reforzadas de este invento. La receta de resina era la siguiente:

306982



	3/1 VYHW/FCR	50 Partes
	CoRezyn-1	25 "
	Ftalato de dialilo	12,5 "
	Monómero	12,5 "
5	Epoxol 9-5	3 "
	Ferro 1237	1 "
	Peróxido de dicumilo	1 "

Las muestras para la determinación de la exotermicidad contenían 40% en peso de fibras de vidrio dispersadas al azar y 60% en peso de la resina de la receta anterior. Los datos de exotermicidad están dados en la Tabla VIII.

TABLA VIII

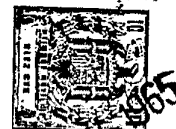
Monómero	Máximo exotérmico °C	Tiempo hasta el máximo
Acrilato de 2-etilhexilo	174	3 min. 36 seg.
Vinil-2-butoxi-etil éter	169	2 min. 45 seg.
N-vinil ftalimida	181,5	2 min. 47 seg.
N-vinil succinimida	193	2 min. 37 seg.
20 t-octil acrilamida	172,5	3 min. 12 seg.

EJEMPLO VII

Este ejemplo ilustra la preparación de un compuesto de moldeo que es útil en operaciones de moldeo del tipo de mezcla previa, para preparar productos moldeados que están reforzados y termoendurecidos.

(A) El mezclado se llevó a cabo como sigue: Una amasadora tipo Baker-Perkin equipada con cuchillas en forma de sigma fue precalentada a 100°C por medio de calor de vapor de agua, y en la amasadora precalentada se añadió una mezcla de 200 partes de un homopolímero de cloruro de vinilo de alto peso molecular (QYHY, Union Carbide Plastics Co.), 150 partes de un poliéster termo-

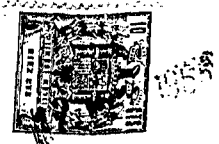
308962



endurecible exento de monómero y 75 partes de t-^{ce}etil
acrilamida. Se continuó el mezclado durante 10 minutos
aproximadamente o hasta que se obtuvo una mezcla unifor-
me. Se desconectó entonces el calor de vapor y se añadió
5 en la amasadora una mezcla de 75 partes de ftalato de dia-
lilo y 6 partes de peróxido de dicumilo, lentamente duran-
te un período de aproximadamente un minuto, para lograr un
mezclado uniforme y una buena acción de cizallamiento. Des-
pués que esta porción orgánica estuvo completamente mez-
10 clada, se añadieron 150 partes de silicato de aluminio,
14 partes de Sb_2O_3 y 20 partes de estearato de zinc. La
masa resultante fue mezclada completamente durante dos
minutos adicionales, y finalmente se añadieron lenta y
uniformemente en la amasadora 350 partes de fibras de vi-
15 drio troceadas de 6 mm de longitud (OCF-805) para asegu-
rar una distribución uniforme y un tiempo mínimo de deshum-
dificación (1 minuto aproximadamente). El tiempo de adición
de fibras deberá mantenerse en un absoluto mínimo a causa
de que el exceso de cizallamiento de las cuchillas de la
20 amasadora causarían la degradación de los haces de fibras,
después de completado el mezclado.

(B) La mezcla de (A) de este ejemplo fue moldeada
como sigue: la mezcla fue moldeada a 150°C o más a una
presión de 70 kg/cm² aproximadamente. El tiempo óptimo
25 de curado a 171°C era 1-1/2 minutos aproximadamente.
Cuando se colocó la mezcla en la prensa se siguió el si-
guiente procedimiento: un trozo preconfigurado de 180 g
fue colocado en el centro de un molde de bastidor de cua-
dro de 175 x 175 x 3 mm. Entonces la prensa fue cerrada
30 a la presión máxima y se curó durante un tiempo especifi-
cado. Después que se completó el curado, el panel poli-
merizado fue sacado en caliente del molde y colocado bajo

308962



un peso para enfriarse. Las propiedades físicas del producto curado están dadas en la Tabla IX.

TABLA IX

	Resistencia a la flexión (25°C)	kg/cm ²	1,321
5	Módulo de flexión (25°C)		1,139
	Resistencia a la flexión (80°C)		0,829
	Módulo de flexión (30°C)		0,478
	Resistencia a la tracción (25°C)		0,499
	Módulo de tracción (25°C)		0,520
10	Resistencia a la tracción (80°C)		0,344
	Módulo de tracción (80°C)		0,239
	Temperatura de distorsión por calor		> 173°C
	Impacto Izod con entalladura	m/kg	3,13
	Dureza Barcol		55
15	Dureza Shore "D"		90

Se ha de sobreentender que se pueden fabricar otros numerosos artículos configurados de diversos tamaños y configuraciones a partir de las composiciones aquí incluídas, y que pueden ser empleados otros ingredientes, distintos de los descritos específicamente en los ejemplos anteriores, en las composiciones de moldeo por los técnicos en la materia sin salirse del alcance de este invento, que está definido más completamente en las reivindicaciones adjuntas.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 6 de Febrero de 1.954, bajo el número 343.146, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

308962



N O T A

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

5 1.- Un procedimiento para preparar nuevas composiciones, caracterizado por mezclar íntimamente los componentes (A) una resina termoplástica, (B) un polímero sintético termoendurecible, (C) un monómero polialquénílico polimerizable, (D) un monómero monoalquénílico polimerizable
10 y (E) fibras de refuerzo dispuestas al azar, siendo mezclados los componentes en las cantidades siguientes: desde aproximadamente 7 a 70 partes en peso de componente (A) y desde aproximadamente 93 a 30 partes en peso de componentes (B), (C) y (D) por cien partes de la suma de (A) +
15 (B) + (C) + (D), desde aproximadamente 0 a 80 partes en peso de componente (B), desde aproximadamente 0 a 80 partes en peso de componente (C) y desde aproximadamente 10 a 100 partes en peso de componente (D) por 100 partes en peso de la suma de (B) + (C) + (D), y desde 0 a 50 partes en peso del componente (E) por 100 partes en peso de componentes (A) + (B) + (C) + (D) + (E).

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el componente (A) es una resina de policloruro de vinilo.

25 3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el componente (A) es un copolímero de cloruro de vinilo y acetato de vinilo.

4.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que el componente (B) es una resina alcídica polimerizable, insaturada.
30

308962



5.- Un procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que el com-
ponente (B) es una resina epoxídica.

5 6.- Un procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que
el componente (C) es un monómero que tiene una pluralidad
de grupos $\text{CH}_2=\text{C} <$ separados uno de otro por al menos un
átomo intermedio.

10 7.- Un procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que
el componente (C) es ftalato de dialilo.

15 8.- Un procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que
el componente (D) es un monómero polimerizable de baja
volatilidad que tiene un solo grupo $>\text{C}=\text{C} <$.

9.- Un procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que
el componente (D) es un éster acrilato.

20 10.- Un procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1 a 8, caracterizado por el hecho de que el com-
ponente (D) es una N-alcohilanida de acrilamida.

11.- Un procedimiento según cualquiera de las rei-
vindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de
que el componente (E) es una fibra de vidrio.

25 12.- Un procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que
el componente (E) es una mecha de vidrio molido.

30 13.- Un procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que
los componentes son mezclados en las siguientes cantidades:

308962



desde 40 a 60 partes en peso de componente (A) y desde 60 a 40 partes en peso de componente (B), (C) y (D) por 100 partes en peso de la suma de (A) + (B) + (C) + (D), desde 30 a 70 partes en peso de componente (B) desde 0 a 40 partes en peso de componente (C) y desde 10 a 70 partes en peso de componente (D) por 100 partes en peso de la suma de (B) + (C) + (D) y desde aproximadamente 20 a 50 partes en peso de componente (E) por 100 partes en peso de la suma de (A) + (B) + (C) + (D) + (E).

10 14.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que se incluye en la composición una pequeña cantidad de un agente modificador.

15 15.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que incluye formar la composición a manera de artículo conformado.

20 16.- Un procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado por el hecho de que incluye comprimir la composición para formar dicho artículo.

17.- Un procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado por el hecho de que la composición es prensada para formar dicho artículo a una temperatura desde aproximadamente 116°C a aproximadamente 132°C.

25 18.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, caracterizado por el hecho de que incluye curar dicho artículo a una temperatura elevada.

30 19.- Un procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado por el hecho de que dicho artículo es curado a una temperatura desde aproximadamente 121°C a aproximadamente 205°C, y preferiblemente a 149°C.

300050



20.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 19, caracterizado por el hecho de que la composición es parcialmente curada al configurar el artículo en un molde y el artículo es sometido después a un curado posterior.

21.- Un procedimiento para preparar nuevas composiciones de plástico reforzado, en particular, materiales termoplásticos intermedios reforzados.

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

Esta Memoria consta de cuarenta y tres hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

P. A.

12 MAY. 1965

Alfonso de Echeburu
Por Poderes

BG/ M.CW

308060