

338 109



16

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
REICHHOLD CHEMIE Aktiengesellschaft, de
nacionalidad alemana, domiciliada en
2 HAMBURG 70, Iversstrasse 57 (Alemania);
por: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE
MEZCLAS TERMOENDURECIBLES".

-----ooo000ooo-----

El presente invento se refiere a mejoras de masas de resina de poliéster, en particular de masas de resina de poliéster reforzadas, aptas para la fabricación de cuerpos moldeados, endurecidos al calor y por presión.

5 En la transformación de resinas de poliéster no saturadas, principalmente en piezas de plástico reforzadas con fibra de vidrio, se ha generalizado cada vez más en los últimos años una determinada tecnología de preimpregnación. Por este método un material de soporte o de refuerzo - por lo regular una este-
10 ra de seda de fibras de vidrio - es impregnado con una mezcla de material de relleno de poliéster y conservado entre láminas.

338109



16

Esta mezcla de material de relleno de poliéster, además de los
constituyentes habituales, tales como inhibidores, deslizantes
y peróxidos, contiene todavía el óxido, hidróxido o sal de un
metal alcalinotérreo, normalmente óxido de magnesio. Esta adición
5 hace que en el curso de unos días, la resina de poliéster no sa-
turada, empleada como aglutinante, experimente un fuerte agran-
damiento de las moléculas y, por lo tanto, un correspondiente
aumento de viscosidad, sin que no obstante se produzca ninguna
polimerización. Desde el punto de vista de la técnica de trans-
10 formación, este aumento de viscosidad hace que el material de
soporte o de refuerzo impregnado pierda por completo su carácter
pegajoso inicial, y que en el curso de su manufacturación al ca-
lor y presión para obtener cuerpos moldeados endurecidos, presen-
te una fluencia muy uniforme de los aglutinantes por una parte,
15 y de los materiales de relleno y de refuerzo, por otra; es decir,
que las piezas acabadas se distinguen por una constitución muy
homogénea y, en consecuencia, por una resistencia uniforme. Los
materiales de soporte o de refuerzo preimpregnados fabricados
por este procedimiento se han generalizado con el nombre de
20 "esteras de resina", "esteras prensadas" ó "Prepregs".

Este procedimiento brevemente descrito tiene un gran in-
conveniente. En primer lugar las distintas resinas existentes
en el mercado tienen diferente reactividad frente a las sales,
óxidos o hidróxidos de bases alcalinotérreas, pues las distintas
25 resinas experimentan un aumento de viscosidad muy diferente, e



338109

incluso en distintas cargas de un tipo se dan sensibles diferencias en el "comportamiento al espesamiento". La selección está limitada, además, por el hecho de que las resinas empleadas han de tener más propiedades determinadas, tales como reactividad, ser poco propensas a la fisuración, superficie lisa de las piezas acabadas, etc. Incluso en las condiciones más favorables, los "Prepregs" tenían que ser sometidos hasta ahora a un determinado "período de maduración," o sea que después de su fabricación tenían que permanecer almacenados un determinado tiempo - por lo regular 7 a 10 días - antes de poder destinarlos a su transformación ulterior. Esta circunstancia plantea a los fabricantes de estos "Prepregs" grandes dificultades de almacenamiento.

Otro inconveniente de las mezclas habituales hasta ahora era que algunos tipos de resina, por ejemplo los tipos elásticos de baja reacción y en particular los tipos halogenados de autoextinción, no podían "espesar" de ninguna manera. Tales resinas podían hasta ahora prepararse en forma de Prepregs, a lo sumo mezclándolas con otras resinas muy espesantes. Sin embargo el contenido en halógeno de estas mezclas - como sucede en los tipos de autoextinción - era muy reducido, y por consiguiente tenían sólo peores propiedades de autoextinción.

El presente invento se refiera a una mezcla termoendurecible, polimerizable, de espesamiento acelerado, para la fabricación de cuerpos moldeados endurecidos, que está compuesta por mezclas inicialmente líquidas de poliésteres no saturados, combina-



338109

16

ciones monómeras polimerizables, inhibidores, peróxidos orgánicos como iniciadores, materias de relleno y/o de soporte o de refuerzo, colorantes y/o pigmentos, agentes deslizantes y óxidos y/o hidróxidos y/o sales de bases alcalinotérreas. Está caracterizada porque esta mezcla contiene adicionalmente 0,1 a 6 % de un ácido monocarboxílico α, β no saturado y/o de ácido dicarboxílico α, β no saturado y/o del semiéster de un ácido dicarboxílico α, β no saturado con un alcohol monovalente, referido a la mezcla de poliéster no saturado y de combinación monómera polimerizable.

10 La mezcla del presente invento tiene la ventaja de que en los Prepregs, se puede reducir muy considerablemente el período de maduración o el "proceso de espesamiento" desde la fabricación hasta la posible transformación ulterior. Si un Prepreg requiere de ordinario un período de maduración de 7 a 10 días, aplicando la enseñanza del presente invento se puede acortar este tiempo hasta unas pocas horas. Este tiempo puede variarse también, según convenga, dentro de amplios límites, por la cantidad que se agregue de ácido mono- y/o dicarboxílico α, β no saturado y/o de semiéster de ácido dicarboxílico α, β no saturado. Asimismo es posible reducir considerablemente en la adición sugerida por el invento, la cantidad de la sal, óxido o hidróxido agregada de un metal alcalinotérreo, en comparación con la cantidad usualmente empleada hasta ahora. Otra ventaja de la adición sugerida por el invento es que en el curso del endurecimiento por calor y presión se pueden copolimerizar los ácidos y/o los semiésteres y/o en caso dado los

338109



productos de la reacción, los cuales no existen como sustancias extrañas en la pieza acabada que podrían en caso dado repercutir desfavorablemente en las propiedades.

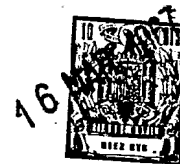
5 Por la aplicación de la adición sugerida por el invento es posible asimismo vencer las dificultades inicialmente apuntadas que surgían con el empleo de resinas de poliéster elásticas y de autoextinción, por lo que no sólo es factible ahora transformar tales resinas en estado puro principalmente en Prepregs, sino también "espesar" estos tipos en un tiempo muy corto.

10 Los constituyentes principales de la mezcla sugerida por el invento son la resina de poliéster propiamente dicha y una combinación monómera polimerizable.

15 Por resinas de poliéster no saturadas se entienden como es sabido productos de condensación, los cuales han sido obtenidos por policondensación a partir de ácidos dicarboxílicos α, β no saturados y/o de sus anhídridos con alcoholes polivalentes agregados en exceso molar del 5 al 10 %. Como ácidos dicarboxílicos α, β no saturados son utilizables, por ejemplo: ácido maléico, anhídrido maléico, ácido fumárico, itacónico, citracónico, mesa-
20 cónico y aconítico.

Una parte de los ácidos dicarboxílicos α, β -no saturados puede sustituirse ahí, como de costumbre, por ácidos dicarboxílicos saturados, tales como ácido o- e isoftálico, ácido tetra- y hexahidrotálico, ácido tetracloroftálico, ácido hexacloro-endometilen-tetra-
25 trahidrotálico, ácido endometilen-tetrahidrotálico, ácido adípico

338109



y sebácico, así como ácidos grasos dimerizados de aceite de linaza y de soja, o bien sus anhídridos.

Como alcoholes polivalentes interesan de preferencia los bivalentes, tales como etilenglicol, propandiol-1,2, butandiol-1,3, butandiol-1,4, dietilenglicol, dipropilenglicol y sus homólogos superiores, neopentilglicol, 2,2,4-trimetilpentandiol-1,3, pentilglicol, bisfenoles oxalcoholados, bisfenol hidrogenado, dimetilolciclohexano. Sin embargo al mismo tiempo pueden emplearse también proporcionalmente alcoholes trivalentes y de más valencias, tales como glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano así como pentaeritrita. Se pueden conseguir otras variaciones más en las propiedades de las resinas de poliéster no saturadas, por adición de combinaciones monofuncionales durante la policondensación, por ejemplo por adición de ácidos grasos con 8 a 22 átomos de carbono, ácido benzoico, ácidos resínicos, ácidos resínicos parcialmente hidrogenados, tales como ácido abietínico y/o ácido dihidro- o tetrahidro-abietínico, n-alcoholes e isoalcoholes monovalentes con 4 a 12 átomos de carbono, alcohol bencílico, alcohol de resina, como por ejemplo alcohol abietínico.

La policondensación se realiza como es sabido durante tanto tiempo, hasta que se consiga un bajo índice de acidez de 10 a 40, de preferencia de menos de 30. Las resinas de poliéster no saturadas tienen que ser solubles en combinaciones monómeras polimerizables.

Combinaciones monómeras polimerizables que pueden emplear-

338109



se en la mezcla sugerida por el invento son, por ejemplo: estírol,
viniltoluol, divinilbenzol, acrilato de metilo, acrilato de etilo,
acrilato n-butílico, 2-etilhexilacrilato, metacrilato de metilo,
dimetacrilato de etilenglicol y sus homólogos superiores, tales
5 como dimetacrilato de dietilenglicol, trimetacrilato de trimetil-
olpropano, dialilftalato, dialilmaleinato, dialilfumarato, trialil-
cianurato, acetato de vinilo y propionato de vinilo. Es corrien-
te dar preferencia al estírol entre todas estas combinaciones.

Otros constituyentes que contiene todavía la mezcla
10 sugerida por el invento y susceptible de polimerización son ma-
terias de relleno, tales como talco, amianto en polvo, cuarzo en
polvo, greda, dolomía, kieselgur y baritina. Para colorear la
mezcla sugerida por el invento se pueden emplear colorantes y/o
pigmentos inorgánicos. A este fin, son utilizables sistemática-
15 mente todas las combinaciones corrientes en la industria del
barniz y de los plásticos, siempre que no perjudiquen desfavora-
blemente la estabilidad al almacenamiento de la mezcla sugerida
por el invento, o sea que originen una prematura polimerización
mixta entre la resina de poliéster no saturada y la combinación
20 monómera polimerizable.

Con el fin de mejorar las propiedades de fluencia du-
rante el proceso de compresión y de obtener una superficie lisa,
la mezcla sugerida por el invento contiene todavía un denominado
agente fluyente o deslizante. A este fin se emplean ceras natura-
25 les y sintéticas, jabones de ácidos grasos, sobre todo estearatos



de cinc, de plomo y de aluminio, así como polvo de polietileno.

Con el fin de garantizar la suficiente capacidad de almacenamiento o bien una capacidad de manufacturación ulterior lo más larga posible de la mezcla sugerida por el invento, en el curso de la fabricación de los Prepregs se pueden añadir inhibidores, siempre que semejante adición no se haga ya durante la preparación de la mezcla a base de poliéster no saturado y combinación monómera polimerizable. Como inhibidores son utilizables, por ejemplo: benzoquinona, hidroquinona, 1,4-naftoquinona, 2,5-difenil-p-benzoquinona y p-butilpirocatequina terc. La mezcla en cuestión contiene además entre 1 y 5 % (referido a la suma de poliéster no saturado y combinación monómera polimerizable) de una sal, óxido o hidróxido de un metal alcalinotérreo, como por ejemplo hidróxido de calcio y óxido de berilio, óxido de magnesio. De estas combinaciones se da preferencia al óxido de magnesio.

Al objeto de poder realizar el endurecimiento entre la resina de poliéster no saturado y la combinación monómera polimerizable por calor y a presión, sin perjudicar por otra parte la capacidad de almacenamiento a temperatura ambiente, la mezcla sugerida por el invento contiene peróxido orgánico como iniciador de la polimerización, el cual hasta por encima de los 100°C no empieza notoriamente a desdoblarse en radicales.

Como combinaciones de esta clase pueden citarse por ejemplo: 2,2-bis-(peróxido de butilo terc.)-butano, peróxido de dicumilo, peróxido de butilo diterc. y perbenzoato de butilo p-terc.



La adición sugerida por el invento de un ácido mono-
y/o dicarboxílico α,β no saturado y/o del semiéster de un ácido
dicarboxílico α,β no saturado y de un alcohol monovalente para
acortar el tiempo entre la fabricación y una posible transforma-
5 ción ulterior de un Prepreg, oscila entre 0,1 y 6 % en peso re-
ferido al aglutinante, es decir a la suma de poliéster no satu-
rado y de combinación monómera polimerizable. Se da preferencia
a una cantidad entre 1 y 4 por ciento en peso. La cantidad a
emplear en cada caso se rige por la clase de resina de poliéster
10 empleada y por la clase y cantidad de la sal, óxido o hidróxido
empleados del metal alcalinotérreo.

Como ácidos mono- y dicarboxílicos α,β no saturados,
o semiésteres de ácidos dicarboxílicos α,β no saturados apropia-
dos, pueden citarse las siguientes combinaciones: ácido acrílico,
15 metacrílico, maleico, fumárico, itacónico, citracónico, mesacóni-
co y aconítico, así como los semiésteres de los citados ácidos
dicarboxílicos con combinaciones alcohólicas monohidroxiladas,
tales como monoalcoholes saturados y/o sin saturar, éster de áci-
do carboxílico monohidróxido, éter de polioles, ésteres parciales
20 de polioles, tales como ésteres ramificados y de cadena recta de
polioles, tales como monoalcoholes de cadena recta y ramificados,
saturados y sin saturar, de base alifática, cicloalifática, aromá-
tica, arilalifática y heterocíclica con un máximo de 25 átomos
de carbono, sus productos de sustitución con halógeno, grupos ni-
25 tro y otros. Pueden citarse, por ejemplo: metanol, etanol, pro-
panol, n-butanol, iso-butanol, butanol sec., 2-metil-1-pentanol,



2-metilpentanol-3, octanol prim, y sec., 2-etilhexanol, n-nonanol,
n-dodecanol, 6-dodecanol, lauril-mistril-, alcohol estearílico,
2-cloro-1-propanol, 3-bromo-1-propanol, 2,2-dicloro-1-propanol,
2-nitro-1-propanol, 1-cloro-2-propanol, 2-nitro-1-butanol, alcohol
5 abietínico, alcohol tetrahidroabietínico y alcohol furfurílico.

De los monoalcoholes se prefieren las combinaciones que
tienen grupos hidroxilo alcohólicos primarios. No obstante pueden
utilizarse asimismo los monoalcoholes con grupos hidroxilo alco-
hólicos secundarios y terciarios. Además de los alcoholes satura-
10 dos están apropiados también los no saturados. Estos tienen todavía
la ventaja, debido a sus enlaces dobles, de promover otra reti-
culación más durante la polimerización mixta de los poliésteres
no saturados. En particular se citan al respecto: alquenoles
 β, γ no saturados, tales como alcohol alílico, metalílico, etalí-
15 lico, cloroalílico, crotilico, fenilalílico, metilvinilcarbinol
así como alcoholes grasos no saturados, los cuales se obtienen
por hidrogenación selectiva de ácidos grasos no saturados.

Como combinaciones alcohólicas de monohidroxilo pueden
tomarse en consideración también los polialcoholes parcialmente
20 eterificados. Ambos componentes, resto de monoalcohol y de polial-
cohol, pueden contener enlaces C-C saturados o sin saturar. El
resto de monoalcohol puede ser ahí, además, de naturaleza aromá-
tica, cicloalifática o heterocíclica. Pueden citarse por ejemplo:
los éteres monometílico, -etilico, -n-propílico, -isopropílico,
25 -n-butilico e-isobutilico, -alílico, -metalílico, -etalílico,



-cloroalílico, -crotilico, -fenilalil-bencilico y furfurílico del etilenglicol, los correspondientes diéteres de glicerina, de trimetiloletano y -propano y triéteres análogos de pentaeritrita. Con miras a una incorporación más sencilla, de las mencionadas

5 adiciones sugeridas por el invento se da preferencia a las que son líquidas a temperatura ambiente. De todas las combinaciones señaladas, el más preferido es el ácido acrílico.

En la mezcla sugerida por el invento, los materiales de soporte o de refuerzo tienen la función de admitir por un proceso de impregnación la mezcla preparada en primer lugar a base

10 de poliésteres no saturados, combinación monómera polimerizable, materias de relleno y otros constituyentes. Además confieren al producto acabado en estado endurecido, la necesaria resistencia mecánica. Como materiales de soporte o de refuerzo sirven principalmente las esteras de seda de vidrio a base de recortes de mecha liados, aunque también pueden utilizarse otros materiales

15 tales como tejido de seda de vidrio, tejidos textiles, esteras de sisal, fieltros de sisal, tejidos de yute así como tejidos y vellones a base de fibras orgánicas sintéticas.

20 A continuación se explica el invento con unos ejemplos. Como materiales de partida se utilizan aquí unas mezclas de resinas de poliéster no saturado con combinaciones monómeras polimerizables, cuya composición se describe brevemente.

338109



Mezcla A

30 partes en peso de estírol monómero se mezcla con
70 partes en peso de una resina de poliéster no saturado, del índice de acidez 34, preparada por policondensación a base de anhídrido maléico, anhídrido ftálico y propandiol en la relación molar de 1:1:2,05. Antes de la mezcla se estabilizó la resina con 0,02 por ciento en peso de hidroquinona. La mezcla tiene una viscosidad de 1300 cp a 20°C.

Mezcla B

Esta mezcla se prepara de forma parecida a la mezcla A, pero con la diferencia de que la resina mencionada en esta última se mezcla en la relación de peso de 60 : 40 con dialilftalato monómero. La mezcla obtenida tiene una viscosidad de 35.000 cp a 20°C.

Mezcla C.

Se prepara la mezcla a base de 30 partes en peso de estírol monómero y 70 partes en peso de una resina de poliéster obtenida por policondensación de los siguientes componentes de partida:

- 1430 g de butandiol 1,3
- 400 g de propandiol 1,2
- 1400 g de anhídrido maleico
- 700 g de anhídrido ftálico.



Se esterificó hasta un índice de acidez de 28, y la resina se estabilizó antes de hacer la mezcla con estírol, por adición de 500 mg de hidroquinona. La mezcla tenía una viscosidad de 4200 cp a 20°C.

5 Mezcla D

Para preparar esta mezcla se mezclaron 35 partes en peso de estírol con 65 partes en peso de una resina de poliéster no saturado, elástica, de poca reacción, la cual había sido obtenida por policondensación de la siguiente manera:

- 10 4,75 moles de dietilenglicol
 1,0 " " ácido adípico, y
 2,0 " " ácido isoftálico

se esterificaron a temperaturas entre 165 y 205°C hasta alcanzar un índice de acidez de 50. A continuación se añadieron 1,5 moles de anhídrido maleico y se conservaron todavía a una temperatura de 205°C, hasta que 65 partes del poliéster obtenido mezclado con 35 partes de estírol dieron una viscosidad de 800 cp a 20°C. El índice de acidez de la resina era de 23.

20 En el curso del enfriamiento, la resina de poliéster obtenida fue estabilizada por adición de 0,015 por ciento en peso de hidroquinona y 0,03 por ciento en peso de benzoquinona.

Mezcla E

Una resina de poliéster del índice de acidez 38,

338109



sin saturar, de autoextinción, preparada por policondensación de

- 1. moles de anhídrido maleico
- 0,65 " " anhídrido tetrachloroftálico y
- 1,8 " " propandiol 1,2

5 fue estabilizada con 0,03 por ciento en peso de hidroquinona y mezclada al calor con estírol monómero en una relación de 70 : 30. La mezcla tenía una viscosidad de 1300 cp a 20°C.

EJEMPLO 1 - 18

10 Para mostrar el efecto de las adiciones sugeridas por el invento se mezclaron 100 partes en peso de cada mezcla A - E con MgO en las cantidades señaladas, y por un lado sin adiciones y, por otro, con varias adiciones se midió el aumento de viscosidad a 20°C. Los resultados figuran en la tabla siguiente:

338109

15 Bu

338109⁶ MAR 1952

Ejemplo	Mezcla em- pleada en partes en peso.	Partes en pe- so MgO	Partes en peso áci- do acríli- co.	Partes en peso de ácido me- tarílico.	Partes en peso semi- éster de ácido malei- co y monometiléter etilenglicólico del índice de acidez 318	Valor de partida	Viscosidad en cp a 20° C después de					
							1 día	2 días	3 días	4 días	5 días	6 días
Ensayo de comparación 1	100 par- tes en pe- so mezcla A	5	-	-	-	2360	2880	4310	6600	7920	20200	27400
2	" "	5	0,5	-	-	2360	117000	£	6600	7920	20200	27400
3	" "	5	2,0	-	-	2070	£	£	6600	7920	20200	27400
4	" "	3	2,0	-	-	1900	610000	£	6600	7920	20200	27400
5	" "	2	2,0	-	-	1750	11800	£	6600	7920	20200	27400
6	" "	5	-	-	2,0	2170	8800	£	6600	7920	20200	27400
7	" "	5	2,0	2,0	-	3100	10500	£	34000	123000		
	" "	5	-	-	-	1820	4360	£	34000	123000		
Ensayo de comparación 8	100 par- tes en pe- so mezcla C	5	-	-	-	4240	7610	15000	34000	68000	131000	214000
9	" "	5	0,5	-	-	6060	148000	208000	34000	68000	131000	214000
10	" "	5	2,0	-	-	5670	£	£	34000	68000	131000	214000
11	" "	3	2,0	-	-	3450	336000	£	82000	94000		
12	" "	2	2,0	-	-	3700	35000	62000	82000	94000		
13	" "	5	-	0,5	-	5610	8220	54200	112000			
14	" "	5	-	2,0	-	4220	6850	44500	138000			
15	" "	5	-	-	-	6950	67000	£				
	" "	5	-	-	2,0	7700	300000	£				
16	100 par- tes en pe- so mezcla B	5	2,0	-	-	40000	£					
17	100 par- tes en pe- so mezcla D	5	3,0	-	-	3300	£					
18	100 par- tes en pe- so mezcla E	5	2,0	-	-	1500	£					

El signo * significa, que la viscosidad quedaba fuera del campo de medida del viscosímetro.

338109

Ejemplo	Mezcla em- pleada en partes en peso.	Partes en pe- so MgO	Partes en peso áci- do acríli- co.	Partes en peso de ácido me- tarílico.	Partes en peso semi- ester de ácido malei- co y monometileter etilenglicólico del índice de acidez 318
Ensayo de compa- racion	100 par- tes en pe- so mezcla				
1	A	5	-	-	-
2	"	5	0,5	-	-
3	"	5	2,0	-	-
4	"	3	2,0	-	-
5	"	2	2,0	-	-
6	"	5	-	-	-
7	"	5	2,0	2,0	2,0
7	"	5	-	-	-
Ensayo de compa- racion	100 par- tes en pe- so mezcla				
8	C	5	-	-	-
9	"	5	0,5	-	-
10	"	5	2,0	-	-
11	"	3	2,0	-	-
12	"	2	2,0	-	-
13	"	5	-	0,5	-
14	"	5	-	2,0	-
15	"	5	-	-	0,5
15	"	5	-	-	2,0
16	100 par- tes en pe- so mezcla B	5	2,0	-	-
17	100 par- tes en pe- so mezcla D	5	3,0	-	-
18	100 par- tes en pe- so mezcla E	5	2,0	-	-

El signo * significa, que la viscosidad quedaba fuera del campo de medida

15 Bis

338109⁶

MAR 10



emi- alei er del 318	Viscosidad en cp a 20° C después de						
	Valor de partida	1 dia	2 dias	3 dias	4 dias	5 dias	6 dias
	2360	2880	4310	6600	7920	20200	27400
	2360	117000	⌘				
	2070	⌘					
	1900	610000	⌘				
	1750	11800	46000	-	-	260000	
	2170	8800	⌘				
	3100	10500	⌘				
	1820	4360	9050	34000	123000		
	4240	7610	15000	34000	68000	131000	214000
	6060	148000	208000	⌘			
	5670	⌘					
	3450	336000	⌘				
	3700	35000	62000	82000		94000	
	5610	8220	54200	112000	⌘		
	4220	6850	44500	138000	⌘		
	6950	67000	⌘				
	7700	300000	⌘				
	40000	⌘					
	3300	⌘					
	1500	⌘					

medida del viscosímetro.



338109

EJEMPLO 19

Una mezcla compuesta por 30 partes en peso de estirolo y 70 partes en peso de una resina de poliéster del índice de acidez 30, sin saturar, preparada por policondensación de las siguientes materias primas.

- 409 g de propandiol 1,2
- 83 g de butandiol 1,3
- 259 g de anhídrido ftálico
- 88 g de anhídrido maleico
- 370 g de ácido fumárico.
- 0,1 g de hidroquinona

tenía una viscosidad de 1300 cp a 25°C. A dicha mezcla se añadieron 5 partes en peso MgO y 2 partes en peso de ácido acrílico. Como quiera que semejante mezcla alcanza ya en 24 horas un aumento de viscosidad que prácticamente queda fuera del alcance de toda medición, después de preparada la mezcla se midió cada 15 minutos la viscosidad durante las 8 primeras horas. Se determinó así la siguiente curva de tiempo-viscosidad que se reproduce en el diagrama adjunto.

(diagrama)

Viscosity = viscosidad
Time (hours) = tiempo (horas)

De la curva se desprende la siguiente propiedad del material, ventajosa para la fabricación de Prepregs. Durante las dos primeras horas varía sólo de modo insignificante la viscosi-



dad inicial que es decisiva para las condiciones de fabrica-
ción de los Prepregs, y no dificulta el proceso de impregnación
de las esteras de seda de vidrio. Al cabo de la 5ª horas se pro-
duce un aumento muy pronunciado de la viscosidad, por lo que 7,5
5 horas después de su fabricación, un Prepreg, habrá alcanzado ya
la viscosidad necesaria para su transformación ulterior.

EJEMPLO 20

Para la fabricación de un Prepreg se mezclaron en un
molino Farbrei 2250 g de la mezcla C

10

50 g de ácido acrílico

2400 g de dolomía finamente molida de un tama-
ño de partícula entre 1 - 40 u y un peso
específico de 1,33 kg/l.

15

200 g polietileno en polvo (tamaño de partícula
unos 40 u)

90 g de estearato de cinc y

100 g de dióxido de titanio (rutilo), al objeto
de obtener una masa en forma de una pasta
homogénea.

20

Esta pasta fué mezclada con

40 g de butilperbenzoato p-terc. (al 50 % en
plastificante) y con una mezcla preparada
aparte compuesta por



338109

225 g de estírol y

50 g de óxido de magnesio.

Entre dos hojas de polietileno se cubrieron unos
1,4 m² de estera de seda de vidrio (del tipo con aglutinante so-
luble y un peso por unidad de superficie de 450 g/m²) primeramen-
te con una capa uniforme de la mezcla descrita más arriba, y lue-
go se aplastaron entre dos rodillos de goma para promover la
impregnación total. Después de estar almacenado durante 7 horas
a 20°C, el Prepreg había perdido completamente su carácter pe-
gajoso, pudiéndose desprender con facilidad las hojas. Con mi-
ras a la transformación, sobre una herramienta de acero cromado
4 se colocaron capas del Prepreg antes preparado, cortadas a la
medida de la citada herramienta, y se comprimieron a 140°C du-
rante 3 minutos bajo una presión de 30 kg/cm² hasta obtener una
plancha homogénea de 4 mm de espesor, reforzada con fibra de vi-
drio, de gran resistencia. La pieza moldeada obtenida se distin-
gue por una superficie blanca, lisa, de alto brillo, en la que
no era reconocible ningún signo de la estructura de vidrio.

EJEMPLO 21

Un Prepreg de autoextinción y una placa debidamente en-
durecida se preparan con arreglo a los datos del ejemplo 20, aun-
que con la diferencia de que la mezcla C fue sustituida por la
mezcla E, y 150 g de la cantidad de dolomía señalada se cambió

338109

16



por trióxido de antimonio. En este caso, el Prepreg había perdido también su propiedad pegajosa después de 7 horas de su fabricación, y era por tanto apto para su transformación ulterior. Después del prensado en las mismas condiciones señaladas en el ejemplo 20 se obtuvo una plancha reforzada con fibra de vidrio con propiedades de autoextinción, la cual tenía el mismo buen aspecto.

EJEMPLO 22

Para la fabricación de un denominado Prepreg transparente se mezclaron

- | | |
|----|--|
| 80 | partes en peso de la mezcla A |
| 20 | " de metilmetacrilato |
| 2 | " ácido acrílico |
| 3 | " óxido de magnesio, ligeramente blanco, químicamente puro |
| 2 | " Butilperbenzoato p-terc., |

y con esta mezcla se impregnó entre dos hojas de polietileno un tejido semifino de seda de vidrio con ligamento de hilo, de un peso por unidad de superficie de 180 g/m².

El Prepreg había perdido su propiedad pegajosa al cabo de 2 días, y la mezcla de impregnación, opaca al principio, se había vuelto completamente clara. Después de retirar las hojas de polietileno se colocaron una sobre otra 4 capas del Prepreg



y se prensaron entre placas durante 2 minutos a 140°C bajo una presión de 30 kg/cm², para obtener finalmente una plancha de unos 0,3 mm de grueso. El laminado era casi transparente, tenía superficie compacta, lisa y brillante, y en ninguna parte presentaba un "aspecto pajizo", como sucede con frecuencia al exprimir el aglutinante fuera de la fibra de vidrio durante el prensado en húmedo habitual.

En el presente invento, de los ácidos mono- y/o dicarboxílicos α, β no saturados se emplean de preferencia los ácidos carboxílicos líquidos, como el ácido acrílico y el metacrílico. De estos dos, la adición de ácido acrílico es la forma de realización más adecuada.

De los semiésteres de los ácidos dicarboxílicos α, β no saturados suelen preferirse asimismo los semiésteres que son líquidos y tienen buena solubilidad en la mezcla a base de poliéster no saturado y combinación monómera polimerizable. Si para la adición sugerida por el invento se quiere emplear los semiésteres de ácido dicarboxílico α, β no saturado y polialcohol parcialmente esterificado, en una forma especial de realización del invento se puede incorporar también el ácido dicarboxílico α, β no saturado, siempre que éste sea capaz de formar anhídridos, en la mezcla compuesta por resina de poliéster no saturado y combinación monómera polimerizable, para lo cual el poliéster no saturado tiene que estar preparado con una cantidad de polialcohol en exceso que sea equivalente a la cantidad de anhídrido agregado.



Resumiendo se puede afirmar que por el presente inven-
to no sólo se acorta mucho el tiempo entre la fabricación y la
posible transformación ulterior, sino que prácticamente se puede
utilizar cualquier resina de poliéster no saturado de calidad
comercial para la fabricación de los Prepregs. De esta manera
5 la tecnología de los Prepregs tiene muchas más posibilidades de
variación.

-----N O T A-----

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

10 1.- Procedimiento de fabricación de mezclas termoendu-
recibles, de espesamiento acelerado, aptas para la polimerización,
destinadas a la fabricación de cuerpos moldeados endurecidos, com-
puestas en primer lugar por mezclas líquidas de poliéster no sa-
turados, combinaciones monómeras polimerizables, en caso dado in-
15 hibidores, peróxidos orgánicos como iniciadores de la polimeriza-
ción, materiales de relleno y/ o de soporte o de refuerzo, colo-
rantes y/o pigmentos, agentes deslizantes y óxidos y/o hidróxidos
y/o sales de bases alcalinotérreas, caracterizado porque a es-
tas mezclas se añade adicionalmente 0,1 a 6 por ciento en peso de
20 un ácido monocarboxílico α, β no saturado y/o ácido dicarboxílico
 α, β no saturado y/o del semiéster de un ácido dicarboxílico α, β no
saturado de una combinación alcohólica monohidroxilada.



2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque los ácidos mono- ó dicarboxílicos α, β no saturados se introducen de preferencia en forma líquida.

5 3.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque como ácido monocarboxílico α, β no saturado se agrega ácido acrílico y/o ácido metacrílico y, en la forma de realización más preferida, ácido acrílico.

10 4.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque los semiésteres del ácido dicarboxílico α, β no saturado se agregan en una forma de realización particularmente preferente, en forma de combinaciones líquidas y bien solubles en la mezcla.

15 5.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque como óxido alcalinotérreo se introduce óxido de magnesio.

6.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque como combinación monómera polimerizable se introduce de preferencia estírol.

20 7.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque como soporte o material de refuerzo se emplean esteras de seda de vidrio.

8.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque se agrega entre 1 y 5 por ciento en peso de sales, óxidos o hidróxidos de un metal alcalinotérreo.

25 9.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos



anteriores, caracterizado porque de preferencia se introduce una cantidad del 1 al 4 por ciento en peso (referido al aglutinante) de ácido mono- y/o dicarboxílico α, β no saturado y/o del semiéster de un ácido dicarboxílico α, β no saturado.

5

10.- PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE MEZCLAS TERMOENDURECIBLES.

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de veintitres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 MAR 1967

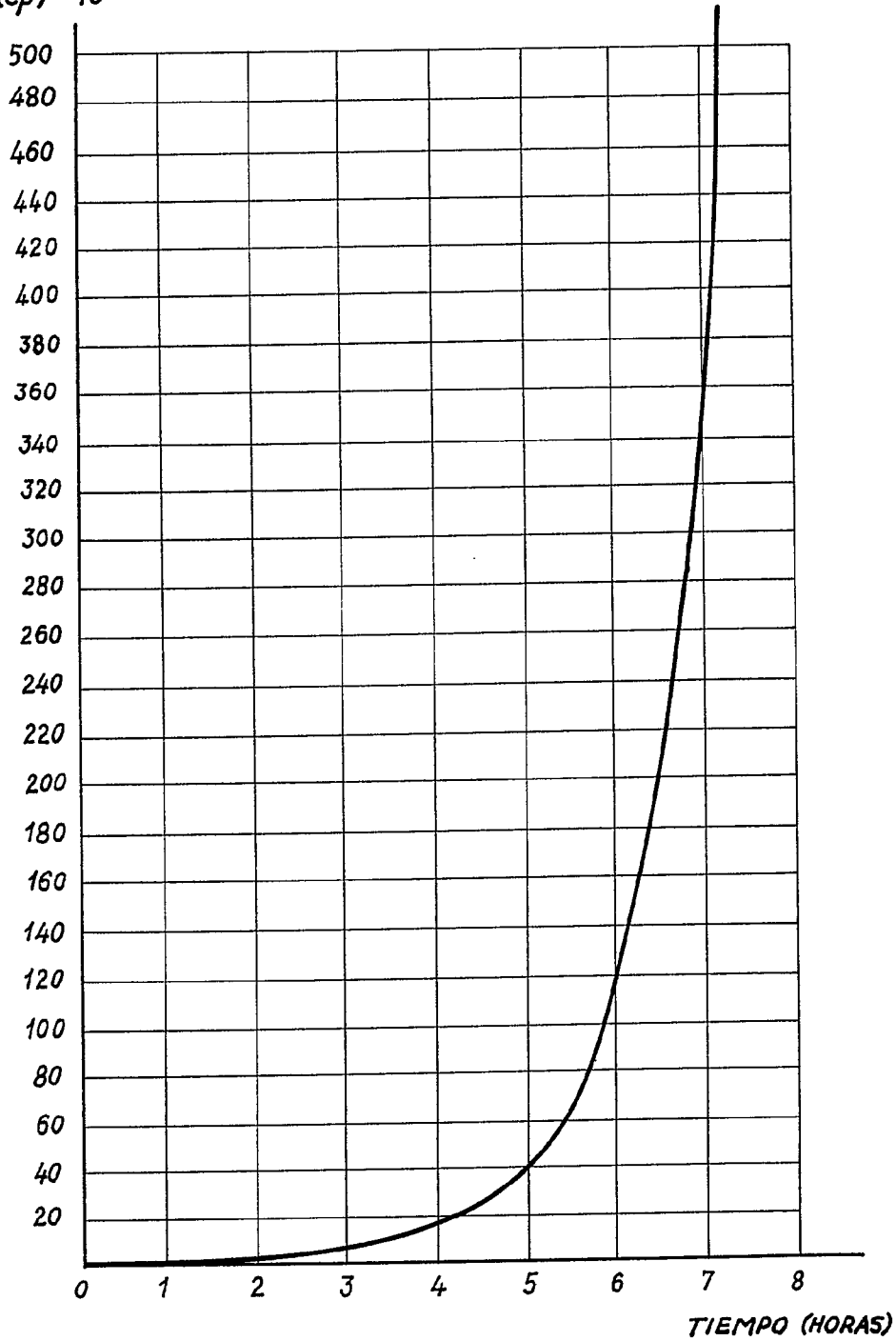
J. J. J.

338109

16 MAR 1967



VISCOSIDAD
(cp) - 10³



Etiquetas variables

Madrid, 16 Marzo 1967

J. Zuñiga