

P-35.681

A 95.004

U.S. 566.580 IJ (AMS)



343032

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION, en ESPAÑA por 20 años

a nombre de ROHM AND HAAS COMPANY

entidad / de nacionalidad norteamericana

**con domicilio en Independence Mall West, Filadelfia, Pensil-
vania, Estados Unidos de América**

**por: "UN METODO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION POLIMERIZA
BLE LIQUIDA" (Clase Internacional CO8g).**

17-8-67



Este invento concierne a composiciones resinosas polimerizables (a base de poliésteres insaturados) que exhiben poca o ninguna contracción de volumen cuando son curadas, y que, como resultado de ello, producen artículos reforzados con fibras de vidrio, o reforzados con otras fibras, con superficies excepcionalmente lisas u homogéneas, cuando son curados bajo las condiciones usuales de calor y presión.

La utilización de resinas de poliésteres insaturados en el moldeo de productos reforzados con fibras de vidrio o reforzados con otras fibras, goza de una amplia aplicación en la fabricación de productos tales como carrocerías de automóviles, sillitas, envolventes de calentadores o radiadores, bandejas o cajas de transportes, etc. Algunas de las ventajas de dichos productos con relación a los metales incluyen peso ligero, alta proporción de resistencia mecánica a peso, resistencia a la corrosión, y flexibilidad en el diseño de las piezas. Una desventaja significativa de los productos de la técnica anterior consiste en que tienen superficies ásperas o rugosas y onduladas, que exhiben un dibujo característico de las fibras de refuerzo. Las superficies rugosas pueden ser atribuídas, al menos en parte, a la contracción de volumen que tiene lugar cuando la resina se polimeriza. Aunque éste puede no ser el único factor que contribuye a la malalitura u homogeneidad de la superficie de los cuerpos moldeados, se cree que es un factor predominante.

Muchas aplicaciones para las que se utilizan cuerpos estratificados de resina reforzada con fibra



de vidrio no son críticas en lo que respecta a la homogeneidad o lisura de la superficie; sin embargo, en ciertas utilidades, tales como por ejemplo en piezas superficiales para automóviles, la superficie rugosa o áspera característica es indeseable. Técnicas útiles para mejorar la homogeneidad o lisura superficial de los cuerpos moldeados reforzados con fibra de vidrio, que ha encontrado una utilidad limitada, incluyen la utilización de recubrimientos gelificados ricos en resina o esterilias o fieltros de recubrimiento superficial de fibras de vidrio a modo de velos. En ambos casos, se obtiene una superficie rica en resina que sirve para sumergir las fibras de vidrio de refuerzo y las hacen menos visibles. Estas técnicas añaden operaciones de tratamiento y/o coste, a la producción de los artículos.

Frecuentemente, es deseable pintar las piezas moldeadas utilizadas en aplicaciones automovilísticas, por ejemplo para lograr un aspecto liso, similar al metálico y de alto brillo. Con el fin de lograr esto, es práctica común recurrir a operaciones, costosas en cuanto a tiempo y mano de obra, de tratamiento con chorro de arena en seco, para mejorar la lisura u homogeneidad superficial, antes de aplicar el recubrimiento de acabado. Dicha técnica de corrección de la superficie es utilizada en la producción actual de carrocerías de automóvil a base de poliéster reforzado con fibras de vidrio. En esta aplicación, el costo del tratamiento con chorro de arena en seco es un factor sustancial en el costo global del acabado de las carrocerías de automóviles.

30
17-8-67



El presente invento evita la aplicación de recubrimientos gelificados ricos en resina o de operaciones costosas y largas de tratamiento con chorro de arena o de otras operaciones mecánicas de acabado previo.

5 Utilizando las composiciones, que se describen seguidamente de manera más completa, se producen artículos que tienen un alto grado de lísura u homogeneidad superficial, suficiente en la mayor parte de los casos para permitir la aplicación directa de un recubrimiento protector y decorativo tal como una pintura, barniz, etc. y que reproducen exactamente y con alta fidelidad el diseño del molde con el cual pueden haber sido fabricados. Estos objetivos se logran utilizando una composición resinosa

10 polimerizable que consiste esencialmente en (1) un producto de policondensación de un ácido dicarboxílico alfa, beta-etilénicamente insaturado y un alcohol divalente,

15 (2) un polímero termoplástico y (3) una sustancia líquida monomérica que tiene al menos un grupo $\text{CH}_2=\text{C}$ $\left\langle \begin{array}{l} \text{reactivo} \\ \text{polimerizable} \end{array} \right.$ y en la cual son solubles los precedentes ingredientes. Los dos ingredientes poliméricos pueden ser o no ser compatibles cuando son disueltos en el monómero líquido y mezclados ; sin embargo, la composición debe ser tal que después de reticularla bajo las condiciones usuales de calor y presión, se forme un

20 producto casi opaco, ópticamente heterogéneo, o un producto opaco, el cual, cuando es examinado por microscopio, exhibe una estructura de dos fases, definidas, indicativa de incompatibilidad.

El invento está basado en el descubrimiento de que utilizando combinaciones específicas de los tres



componentes antes descritos, la contracción global por polimerización es como máximo muy pequeña. Las resinas convencionales de poliéster insaturado y monómero exhiben aproximadamente una contracción de 7 a 10% en volúmen al ser curadas. Las composiciones del invento de la firma solicitante se contraen como máximo aproximadamente en 5% en volúmen, mientras que en muchos casos tiene lugar después del curado una expansión hasta de aproximadamente 10%. Aunque no es la intención de la firma solicitante quedar ligada a ninguna explicación del mecanismo particular de este desusado comportamiento, se ha observado que existe una relación definida entre la heterogeneidad o incompatibilidad observada de las composiciones curadas y el fenómeno de baja contracción y/o de expansión por curado. La reducción o eliminación de la contracción por curado en las composiciones resinosas polimerizables de este invento se manifiesta a su vez en los cuerpos moldeados reforzados con fibras de vidrio en una extensión tal que las superficies de los cuerpos compuestos curados son extremadamente lisas y homogéneas y están desprovistas de salientes de fibras, logrando de esta manera un grado de calidad superficial y de reproducción de la superficie del molde que no se ha podido alcanzar con las composiciones resinosas líquidas polimerizables de la técnica anterior.

Las composiciones aquí descritas pueden ser utilizadas en aplicaciones de moldeo con mezcla previa y con configuración previa o de moldeo de esterilla, bien conocidas en la técnica. En el caso de moldeo con mezcla previa, las resinas líquidas son mezcladas ínti-

17-8-67

mamente con materiales de carga en forma de partículas inertes , vidrio desmenuzado y otras variedades de fibras, colorantes o pigmentos, agentes de desmoldeo, e iniciadores de la polimerización, en un mezclador o amasador intenso. La masa pastosa resultante es manipulada fácilmente y es cargada en cantidades pesadas y dosificadas en un molde de matrices o troqueles metálicos emparejados, mantenido a una temperatura elevada (100 a 177°C) y a una presión (7 a 105 kg/cm²), aplicada durante un período entre 15 segundos y 15 minutos para realizar la reticulación de la resina, hasta formar un producto curado y rígido, que es expulsado en caliente del molde. En el moldeo con configuración previa o esterilla, la resina puede ser utilizada en la forma pura o sin mezcla, o mezclada con materiales de carga inertes o en forma de partículas (manteniendo una consistencia fluida). Los tejidos de fibra de vidrio pueden también ser utilizados solos o en combinación con esterillas de fibra de vidrio. También se incorporan en las mezclas colorantes, pigmentos, agentes de desmoldeo o lubricantes, e iniciadores de la polimerización. La mezcla fluida es vertida sobre fibras de vidrio desmenuzadas previamente configuradas , o esterillas de fibras de vidrio de filamento desmenuzado o continuo, cada una de las cuales puede contener un aglutinante polimérico, y es colocada en un molde de troqueles metálicos emparejados, en el que se realiza el flujo de la mezcla de resina y se efectúan las reacciones de reticulación bajo condiciones moderadas de calor y presión (véase anteriormente en lo referente a "mezcla previa").

30

Formulaciones de mezcla previa útiles pue

17-8-67

- 6 -

343032



den abarcar el siguiente amplio margen de composiciones

Partes en peso

	Resina	20-60
5	Materiales de carga	20-60
	Fibras de refuerzo	5-40

En moldeo con configuración previa, la resina puede ser utilizada en forma sin mezcla o pura o mezclada con materiales de carga (hasta 70% en peso de materiales de carga). El contenido de fibras de refuerzo de los cuerpos moldeados del tipo de configuración previa puede variar entre 5 y 60 partes en peso del cuerpo compuesto curado.

15 Descripción de la composición.

1.- Poliéster insaturado.

De los tres componentes principales del invento, el poliéster insaturado es el más crítico en lo que respecta a las limitaciones de estructura química. El poliéster se utiliza en cantidades que oscilan entre 20 y 70 partes en peso del total del sistema resinoso de tres componentes, y preferiblemente en cantidades que oscilan entre 30 y 50 partes en peso. La clase de poliésteres insaturados, propiamente dicha no es única en su género, y son bien conocidos los métodos para prepararla. Dichos poliésteres pueden ser preparados condensando un ácido o anhídrido dicarboxílico alfa,beta-etilénicamente insaturado, o mezclas de los mismos, con un alcohol divalente o mezclas de alcoholes divalentes. (El término "ácido dicarboxílico" se pretende

17-8-67



que incluya anhídridos de los ácidos que forman anhídri-
dos). Ejemplos preferidos de ácidos dicarboxílicos in-
saturados que se pueden utilizar son los ácidos maleico
o fumárico, sin embargo pueden ser valiosos en ciertos ca-
5 casos los ácidos citracónico, cloromaleico y similares. Una
proporción secundaria del ácido insaturado, hasta de apro-
ximadamente 25% en moles, puede ser reemplazada por áci-
dos dicarboxílicos saturados, ejemplos de los cuales son
los ácidos orto-ftálico, isoftálico, tereftálico, succí-
10 nico, adípico, sebácico, metil-succínico y similares.
Se prefiere que el ácido carboxílico presente en el po-
liester de este invento sea completamente de una varie-
dad insaturada, ya que el máximo potencial o poder de
reticulación representado por dichos poliésteres desem-
15 peña un importante papel en el comportamiento de la
composición resinosa de tres componentes. Alcoholes di-
valentes que son útiles para preparar los poliésteres
incluyen 1,2-propanodiol (citado en lo que sigue como
propilén glicol), dipropilénglicol, dietilén glicol, 1,3-
20 butanodiol y similares.

Los poliésteres lineales insaturados úti-
les en las presentes composiciones pueden ser definidos
adicionalmente en términos de grado de insaturación. El
peso molecular de la cadena de poliéster por cada doble
25 enlace (o unidad que se repite) proporciona un medio con-
veniente de definir numéricamente el grado de insatu-
ración de un poliéster dado. Poliésteres insaturados
que tienen factores o índices de $P.M./-C=C-$ (relación
de peso molecular a doble enlace carbono-carbono) de
30 aproximadamente 150 a 186, son de interés primordial



5 en este invento. Se prefieren los poliésteres a base de ácido fumárico o maleico a causa de su eficacia en los sistemas de tres componentes. Ejemplos de poliésteres insaturados apropiados son los productos de policondensación de (1) propilén glicol y los ácidos maleico o fumárico; (2) 1,3-butanodiol y los ácidos maleico o fumárico; (3) combinaciones de etilén glicol y propilén glicol (50% en moles o menos de etilén glicol) con los ácidos maleico o fumárico; (4) combinaciones de propilén glicol o de dipropilén glicol (50% en moles o menos del último) con los ácidos maleico o fumárico, y (5) dietilén glicol y los ácidos maleico o fumárico. Se pretende que estos ejemplos sean ilustrativos de poliésteres apropiados pero no se piensa que incluyan todos los posibles.

15 El índice de ácido hasta el que son condensados los poliésteres insaturados polimerizables no es particularmente crítico en lo que respecta a la capacidad del sistema de tres componentes para curarse formando el producto incompatible deseado. Los poliésteres que se han condensado hasta índices de ácido menores de 100 son generalmente útiles, pero se prefieren índices de ácidos menores de 70. El peso molecular del poliéster insaturado polimerizable puede variar dentro de un margen considerable, pero ordinariamente los poliésteres útiles en la práctica del presente invento tienen un peso molecular que oscila entre aproximadamente 500 y 5000 y, más preferiblemente, entre aproximadamente 700 y aproximadamente 2000.

30
17-8-67

2.- Polímero termoplástico.

343032



Las composiciones del invento contienen un polímero termoplástico, preferiblemente de una sustancia, o mezcla de sustancias, que tienen un grupo $\text{CH}_2=\text{C}$ $\left\langle \begin{array}{l} \text{reactivo} \\ \text{polimerizable} \end{array} \right.$ reactivo polimerizable. Los polímeros utilizados pueden o no
5 pueden producir mezclas líquidas compatibles cuando se combinan con los poliésteres insaturados en la solución de monómero. Las mezclas que tienden a separarse en dos
10 capas líquidas al reposar durante un largo espacio de tiempo, son utilizables o aptas si las fases sonmezcladas a fondo justamente antes de que se utilice la resina; por ejemplo, en procedimientos de moldeo con mezclado previo o con configuración previa. Se requiere que, cuando la composición líquida de tres componentes en cuestión (sea compatible o no), es curada bajo presión y calor, la
15 masa curada debe permanecer o resultar incompatible para que tengan lugar los fenómenos de baja contracción o expansión. Se observa la gran incompatibilidad de las composiciones curadas cuando se examinan microscópicamente probetas, con luz reflejadas, por ejemplo con 40 a 60
20 aumentos o con una ampliación mayor, y toma la forma de una estructura de dos fases clara o distinguible, que consiste típicamente en esferas blancas o blancuzcas, dispersadas en una matriz transparente. Los polímeros termoplásticos útiles en las presentes composiciones
25 incluyen, por ejemplo, homopolímeros de metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, estireno, copolímeros de metacrilato de metilo y ésteres de alcohol inferior de los ácidos acrílico y metacrílico, y copolímeros de metacrilato de metilo con cantidades secundarias
30



de uno o varios de los siguientes compuestos: metacrilato de laurcilo, metacrilato de isobornilo, acrilamida, metacrilato de hidroxietilo, estireno, acrilato de 2-etilhexilo, acrilonitrilo, ácido metacrílico, metacrilamida, metilol acrilamida y metacrilato de cetilo y estearilo. Otros ejemplos útiles del polímero termoplástico son copolímeros de estireno y acrilonitrilo, copolímeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo, acetato butirato de celulosa, y acetato propionato de celulosa.

El peso molecular de los polímeros termoplásticos útiles en este invento puede variar dentro de un amplio margen, entre 10.000 y 10.000.000. El margen preferido de pesos moleculares es de 25.000 a 500.000.

El polímero termoplástico deberá estar presente en cantidades que oscilan entre 1 y 25 partes en peso, basado en el sistema resinoso total de tres componentes. Las concentraciones preferidas de polímero termoplástico están en el margen de 5 a 20 partes en peso.

3.- Monómero.

El tercer constituyente esencial del invento es una sustancia líquida monomérica (o mezcla de monómeros), que tiene al menos un grupo $\text{CH}_2=\text{C}$ reactivo polimerizable, por molécula. La sustancia líquida monomérica debe ser copolimerizable con el poliéster insaturado, y debe desarrollar con el mismo una estructura reticulada o termoendurecida; también debe tener la capacidad o aptitud de disolver al poliéster insaturado (1) anterior y al polímero termoplástico (2) anterior, en un amplio margen de concentraciones. Ejemplos del mismo son estireno y vinil tolueno ya sea como un único



monómero, ya sea en combinación con cantidades secundarias (hasta de 50% en peso) de otras sustancias monoméricas, tales como ésteres de alcohol inferior de los ácidos acrílico o metacrílico, cloroestireno, dimetacrilato de 1,3-butanodiol, ftalato de dialilo, y similares.

El líquido monomérico se utiliza en cantidades que oscilan entre 30 y 70 partes en peso del total de la composición resinosa de tres componentes, y preferiblemente entre 40 y 60 partes en peso.

10 Cuando las composiciones resinosas del presente invento han de ser curadas, se incorporan iniciadores peróxídicos u otros iniciadores convencionales. Inicia-
dores útiles incluyen peróxido de benzoilo, peroctoato de ter-butilo, peroctoato de di-ter-butilo, perbenzoato
15 de ter-butilo, peróxido de ciclohexanona, peróxido de di-ter-butilo, y similares. Los iniciadores son añadidos al sistema resinoso justamente antes de las operaciones de tratamiento, en cantidades tales que la composición
20 permanecerá fluida por todo el período de tiempo requerido para el tratamiento. Concentraciones útiles de iniciador oscilan entre 0,1% y 3%, basado en la composición resinosa de tres componentes. El curado de la composición se realiza bajo calor y presión, tal como se ha indicado anteriormente, típicamente en moldes cerrados, preferiblemente del tipo de presión positiva. Se pueden
25 añadir a las composiciones inhibidores de la polimerización, aceleradores y agentes de desmoldeo, para que realicen sus funciones normales, tal como se comprende bien en la técnica.

30

En la memoria, en los ejemplos y en las



reivindicaciones, todas las partes y porcentajes están en peso, salvo que se indique lo contrario.

Ejemplo I.-a.- Se prepara una composición resinosa de tres componentes, de la siguiente manera: Un poliéster insaturado, aquí designado por (I) (preparado esterificando 1,05 moles de propilen glicol con 1,0 moles de anhídrido maleico hasta un índice de ácido de 52), es disuelto en estireno a 62,5% de sólidos. Este poliéster insaturado tiene un factor o índice P.m./-C=C- de 156. Un copolímero termoplástico, aquí designado por (II), de metacrilato de metilo y acrilato de etilo (proporción en peso 87/13), que tiene un peso molecular de aproximadamente 150.000, es disuelto en estireno a 31,3% de sólidos. 60 partes de la solución en estireno de (I) son mezcladas con 40 partes de la solución en estireno de (II), para producir una composición resinosa líquida que exhibe incompatibilidad, es decir que al reposar durante largo período de tiempo se separa en dos capas líquidas. Es importante que la composición resinosa líquida sea mezclada a fondo antes de ser utilizada, para asegurar la completa distribución de las fases. La composición global de la resina es la siguiente:

	<u>Partes</u>	
25	Poliéster insaturado (I)	37,5)
	Polímero termoplastico (II)	12,5) (III)
	Estireno	50,0)

b) Se prepara una composición resinosa igual que en el apartado (a), excepto que se omite el copolímero termoplástico. La composición de la resina es:

17-8-67



Partes

Poliéster insaturado (I)	37,5)	} (IV)
Estireno	50,0)	

5 c. Con fines de comparación, se selecciona una resina convencional de poliéster insaturado y estireno, aquí designada por (V). Esta es el producto de policondensación de dipropilén glicol y anhídrido maleico (proporción en moles 1,05/1,0), que tiene un índice
10 de ácido de 20 y está disuelto en estireno a 75% de sólidos.

d. Porciones de resinas (III), (IV), y (V) son curadas en la forma sin mezcla o pura utilizando 1% en peso de peroxoato de ter-butilo como iniciador , bajo una presión positiva de 28 kg/cm² a 121°C
15 en una prensa de moldeo. La resina curada (III) tiene un aspecto blanco casi opaco a simple vista, y el examen microscópico (40 aumentos) muestra claramente que tiene una estructura incompatible de dos fases, que
20 consiste en una matriz transparente y continua, en la que están dispersadas esferas blancas. Las resinas curadas (IV) y (V) son esencialmente transparentes, un aspecto típico de las resinas curadas de poliéster insaturado y monómero, conocidas en la técnica. Los cambios de volumen que tienen lugar como resultado de la
25 polimerización se determinan midiendo las densidades de las resinas líquidas y curadas, y utilizando la ecuación:



$$\% \text{ de contracción en volúmen} = \frac{D. \text{ curada} - D. \text{ líquida}}{D. \text{ curada}} \times 100$$

	<u>Resina</u>	<u>% de contracción en volúmen</u>
5	(III)	-2,9% de expansión)
	(IV)	10,6
	(V)	7,6

El desusado comportamiento de (III) es ilustrativo de las composiciones del presente invento, y (IV) muestra el efecto pronunciado de la eliminación del copolímero termoplástico. La contracción de (V) es típica de resinas de la técnica anterior.

e. 35 partes de (III), (IV) y (V) son incorporadas separadamente en formulaciones de mezcla previa con otros ingredientes, de la siguiente manera:

		<u>Partes</u>
	Material de carga de arcilla	35
	Amianto	5
20	Fibras de vidrio de 6 mm	25

El agente de desmoldeo "Zelec UN", (marca registrada de Du Pont) es añadido en la cantidad de 0,5%, basada en el peso total de la mezcla previa, y se añade peroctoato de ter-butilo a la composición resinosa en la cantidad de 1% en peso.

La-s composiciones resinosas catalizadas, juntamente con arcilla, amianto y agente de desmoldeo, son mezcladas en un amasador de paletas en forma de sigma durante tres minutos, para formar una consistencia homogénea del tipo de pasta. Se añaden



entonces las fibras de vidrio y se continúa el mezclado
o amasado durante 5 minutos más. Las mezclas previas
son retiradas del amasador y tienen un aspecto pastoso
y esponjado , y son muy poco pegajosas. Porciones pe-
5 sadas de cada una de las mezclas previas, a base de
(III), (IV) y (V), son cargadas en un molde para cajas
o bandejas de transporte, fijado en una prensa de moldeo
de 50 toneladas de carga y son curadas en un minuto a 149°C,
utilizando una presión de 35 kg/cm². Las cajas de trans-
10 porte curadas son expulsadas del molde a la temperatura
de moldeo.

La caja de transporte a base de la
composición (III) tiene superficies extremadamente
lisas u homogéneas, mientras que las cajas basadas en
15 las composiciones (IV) y (V) tienen superficies muy
onduladas, típicas de piezas moldeadas de mezcla pre-
via, hechas a partir de resinas de poliéster insaturado
y monómero de la técnica anterior. Se obtienen medi-
ciones del perfil de la superficie (lisura u homogenei-
20 dad) haciendo pasar por la superficie de las cajas de
transporte un transformador diferencial lineal especial-
mente modificado, y registrando de manera continua las
fluctuaciones. La rugosidad superficial es expresada en
micras de ondulación en una superficie explorada de
25 50 mm (promedio de al menos dos superficies exploradas
de 50 mm). En los resultados que están tabulados segui-
damente, la rugosidad de la superficie varía en proporción
directa con el valor de la lectura, es decir que cuanto
mayor es el valor numérico tanto mayor es la rugosidad
de la superficie.



Caja de transporte a partir
de mezcla previa

Rugosidad media de
la superficie

(micras en superficie
explorada de 50 mm)

5	Basada en (III)	22,5
	" " (IV)	85,0
	" " (V)	122,0

Estos resultados ilustran la pronunciada mejora de la homogeneidad o lisura superficial obtenida utilizando una composición resinosa típica de este invento. Las propiedades mecánicas del cuerpo moldeado a partir de mezcla previa, a base de la resina (III), resultan estar dentro de un margen comercialmente aceptable.

15

Ejemplo 2

a.- Se prepara una composición resinosa de la siguiente manera: el poliéster insaturado (I) del Ejemplo 1, parte (a) es disuelto en estireno a 62,5% de sólidos. Un copolímero termoplástico, aquí designado por (VI), de metacrilato de metilo y acrilato de etilo (proporción en peso de 87/13), que tiene un peso molecular de aproximadamente 100.000, es disuelto en estireno a 27,8% de sólidos. 64 partes de la solución en estireno de (I) son mezcladas con 36 partes de la solución en estireno de (VI) para producir una resina líquida que exhibe una incompatibilidad que parece ser muy similar a la de la resina (III) del ejemplo 1. La composición global de la resina es la siguiente:

17-3-67

- 17 - 343032



Partes

Poliéster insaturado (I)	40	
Polímero termoplástico (VI)	10	(VII)
Estireno	50	

5 b.- Se prepara una resina igual que en (a),
excepto que se omite el copolímero. La composición de esta
resina es:

Partes

	Poliéster insaturado	40	
10	Estireno	50	(VIII)

c.- Con fines de comparación, se selecciona una resina convencional ((V) - Ejemplo 1).

15 d.- Porciones de las resinas (VII), (VIII)
y (V) son curadas en la forma sin mezcla o pura, igual
que en el Ejemplo 1 (d). La resina (VII) curada tiene un
aspecto blanco sustancialmente opaco, indicativo de incompatibilidad. El exámen microscópico muestra una estructura de dos fases. Las resinas (VIII) y (V) curadas son transparentes. Los cambios de volúmen por curado se
20 determinan como en el Ejemplo 1 (d).

<u>Resina</u>	<u>% de contracción en volúmen</u>
(VII)	-2,5 (2,5% de expansión)
(VIII)	10,5
(V)	7,6

25 El desusado e inesperado comportamiento
de la resina de tres componentes (VII) resulta evidente.

e) Las mismas tres resinas, es decir las (VII), (VIII) y (V), son utilizadas para preparar cuerpos estratificados que contienen refuerzo de fibra de vidrio. El refuerzo de fibra de vidrio se encuentra
30



5 en la forma de una construcción de emparedado que consis-
 te en una capa de esterilla de refuerzo de filamento con-
 10 tinuo de 610 g/m² entre dos capas de tela de vidrio de
 ligamento cuadrado, incoherente, de manera que la estruc-
 tura gruesa del tejido resultaría reflejada en la calidad
 superficial de los cuerpos estratificados curados que
 tienen un espesor de aproximadamente 2,5 mm. Los estra-
 tificados son preparados en un molde de presión positiva
 a 121°C, utilizando una presión de 14 kg/cm², y son cu-
 15 rados durante 10 minutos (1% de peroxoato de terbutilo
 como iniciador). Los materiales de refuerzo de vidrio
 son colocados en la cavidad del molde, la resina es
 vertida sobre ellos, y se aplica la presión. Los cuerpos
 estratificados curados son expulsados en caliente del
 molde.

El cuerpo estratificado basado en la
 composición (VII) tiene superficies más lisas u homogé-
 neas que los cuerpos estratificados de (VIII) y (V). Se
 efectúan mediciones del perfil de la superficie.

20	Estratificado reforzado con <u>vidrio</u>	Rugosidad media de la <u>superficie</u>
		(micras en superficie ex- plorada de 13 mm)
	Basado en (VII)	14,25
25	" " (VIII)	22,075
	" " (V)	25,25

30 f) Se utilizan las mismas tres resinas
 para preparar estratificados que tienen la misma confi-
 guración del refuerzo de vidrio que en el apartado (e)
 anterior, pero en este caso las resinas están mezcladas



5 con un material de carga típico de arcilla (proporción de resina a arcilla de 60/40), para simular composiciones ampliamente utilizadas en aplicaciones comerciales. Los estratificados son moldeados, utilizando las condiciones del apartado (e) anterior. Se efectúan mediciones del perfil de la superficie.

<u>Estratificado reforzado</u>	<u>Rugosidad media de la</u>
<u>con vidrio</u>	<u>superficie</u>
(60/40 resina/arcilla)	(micras en superficie explorada de 13 mm)
Basado en (VII)	3,25
" " (VIII)	12,425
" " (V)	12,05

15 De nuevo se demuestra la ventaja de la composición de resina de tres componentes del presente invento.

20 g).- Se preparan piezas moldeadas con esterilla de fibras de vidrio, utilizando las composiciones (VII) y (V), siguiendo procedimientos bien conocidos en la técnica. Se fabrican piezas moldeadas de cajas de transporte de 1 mm de espesor utilizando dos capas de esterilla de refuerzo de vidrio de filamento continuo de 610 g/m², y una capa de esterilla de recubrimiento superficial de vidrio de 0,25 mm en cada superficie. Se utiliza la siguiente formulación:

	<u>Partes</u>
Resina	60
Material de carga	
de arcilla	40

30 Como iniciador, se añade peroxido de ter-butilo, en



una cantidad de 0,5% basada en la resina, y se añade un agente de desmoldeo ("Zelec UN", marca registrada de Du Pont) en una cantidad de 0,5% basada en la mezcla total. Se fabrican piezas moldeadas de cajas de transporte en un molde de troqueles metálicos emparejados, utilizando presión positiva (21 kg/cm²) a 121°C, y son curadas durante 3 minutos. La caja para transporte fabricada con la composición (VII) tiene superficies extremadamente lisas u homogéneas, libres de las prominencias o salientes de fibras características, que se muestran en la caja para transporte fabricada con la composición (V). Se realizan mediciones del perfil de la superficie.

5
10
15
20
25

Pieza moldeada del tipo de	Rugosidad media de la
<u>configuración previa</u>	<u>superficie</u>
	(micras en superficie explorada de 13 mm)
Basada en (VII)	7,2
" " (V)	22,9

Se pueden obtener superficies pintadas aceptablemente lisas u homogéneas en la pieza moldeada a base de la composición (VII), sin utilizar ninguna preparación o tratamiento superficial, mientras que la pieza moldeada a base de la composición (V) requiere un extenso tratamiento corrector con chorro de arena en seco, antes de pintar, con el fin de obtener un acabado aceptable.

Ejemplo 3.

Un poliéster insaturado (preparado esterificando 1,05 moles de 1,3-butanodiol con 1,0 mo-

30
17-3-67

343032



les de anhídrido maleico hasta un índice de ácido de
22,3), es disuelto en estireno a 62,5% de sólidos. Este
poliéster tiene un factor o índice de P.M./-C-C- de 170,
que representa un grado de insaturación que se encuen-
tra dentro del margen bosquejado o indicado anteriormen-
te en la memoria. Un copolímero termoplástico (II) tal
como se describe en el ejemplo 1, es disuelto en esti-
reno a 31,3% de sólidos. 60 partes de la solución de
poliéster en estireno son mezcladas con 40 partes de
la solución de copolímero termoplástico en estireno,
para producir un sistema resinosolíquido incompatible.
También se requiere amasar o mezclar antes de la uti-
lización. La composición global del sistema resinoso,
aquí designado por (IX), es: poliéster insaturado/copo-
límero termoplástico/estireno = 37 5/12,5/50,0 partes.

Una porción de la resina (IX) sin mezcla
o pura es curada tal como se describe en el Ejemplo 1 (d),
y se calcula que la contracción por curado es solamente
de 1,0% en volúmen. La resina curada es blanca y sus-
tancialmente opaca, y el examen microscópico revela la
estructura de dos fases característica.

Una porción de (IX) se utiliza para pre-
parar un estratificado reforzado con fibras de vidrio,
tal como se describe en el ejemplo 2 (e). El estratifica-
do tiene una rugosidad media de la superficie de 15,525
micras en una superficie explorada de 13 mm). Un estra-
tificado similar, basado en una resina comparativa con-
vencional, tiene un valor de rugosidad de 25,25 micras
(véase ejemplo 2 (e), estratificado basado en (V).



Ejemplo 4.

Se prepara la siguiente resina para ilustrar una composición de tres componentes basada en un poliéster insaturado que cae fuera de los límites indicados en la memoria. Un poliéster insaturado (preparado esterificando 2,1 moles de propilén glicol con 1,0 moles de anhídrido itálico y 1,0 moles de anhídrido maleico hasta un índice de ácido de 48), es disuelto en estireno a 62,5% de sólidos. Este poliéster tiene un factor o índice G.M./-C=C- de 362, situado por encima del margen útil. Un copolímero termoplástico (II) tal como se describe en el Ejemplo 1, es disuelto en estireno a 31,3% de sólidos. Se mezclan 60 partes de la solución de poliéster en estireno con 40 partes de la solución de copolímero termoplástico en estireno, para producir una resina líquida incompatible que tiene la siguiente composición global (X): poliéster insaturado/copolímero termoplástico/estireno= 37,5/12,5/50,0 partes.

Una porción de resina sin mezcla o pura (X) es curada como en el Ejemplo 1 (d), y se calcula que la contracción en volúmen por curado es de 8,8%.

Una porción de la resina (X) se utiliza para preparar un estratificado reforzado con fibras de vidrio por el método descrito en el Ejemplo 2 (e). El estratificado tiene una rugosidad media de la superficie (superficie explorada 13 mm) de 22,9025 micras. La mala lisura u homogeneidad de la superficie y la alta contracción por curado mostradas por esta resina



ilustran un sistema de tres componentes que cae fuera del alcance de este invento.

Ejemplo 5

5 Un poliéster insaturado (I) tal como se describe en el Ejemplo 1, es disuelto en estireno a 62,5% de sólidos. Un copolímero termoplástico (II), también descrito en el Ejemplo 1, es disuelto a 31,3% de sólidos en una mezcla de monómeros de metacrilato de metilo y estireno (proporción 45,5/54,5). 60 partes de la solución de poliéster en estireno son mezcladas con 40 partes de la solución en estireno y metacrilato de metilo del copolímero termoplástico, para producir una resina incompatible que tiene la composición global, aquí designada por (XI), siguiente: poliéster insaturado/copolímero termoplástico/estireno/metacrilato de metilo = 15 37,5/12,5/37,5/12,5 partes.

Una porción de resina (XI) sin mezcla o pura es curada tal como se describe en el Ejemplo 1 (d), y se calcula que la contracción por curado es de 3,6% en 20 volúmen, sustancialmente menor que la exhibida por resinas convencionales de la técnica anterior. El producto curado es blanco y opaco, indicativo de incompatibilidad.

25 Una nueva porción de la resina (XI) se utiliza para preparar un estratificado reforzado con fibras de vidrio por el método descrito en el Ejemplo 2 (e). La rugosidad media de la superficie (en superficie explorada de 13 mm) del estratificado es de 14,05 micras, un grado de lisura u homogeneidad superficial 30



muy mejorado con relación al obtenido con la resina convencional.

Ejemplo 6

5 Se prepara la resina (III) descrita en el Ejemplo 1 utilizando vinil tolueno en lugar de estireno. Esta resina, aquí designada por (XII), exhibe incompatibilidad en el estado líquido y tiende a separarse en dos capas líquidas al reposar durante largo tiempo. Una porción de resina (XII) recientemente mezclada es curada en la forma pura o sin mezcla tal como se describe en el Ejemplo 1 (d), y los cálculos muestran que aparece una expansión en volumen de 0,3%. El producto curado es típicamente blanco y opaco y muestra la estructura de dos fases característica.

10

15

Otra porción de (XII) se utiliza para preparar un estratificado reforzado con fibras de vidrio por el método descrito en el Ejemplo 2 (e). Se determina que el perfil de la superficie del estratificado tiene una rugosidad media de 11,25 micras en una superficie explorada de 13 mm, que es de nuevo una indicación de una superficie lisa y homogénea cuando se compara con la resina comparativa convencional (25,25 micras).

20

25

Ejemplo 7

Un poliéster (I) descrito en el Ejemplo 1 es disuelto en estireno a 62,5% de sólidos. Un copolímero termoplástico de metacrilato de metilo y estireno (proporción en peso 65/35) que tiene un peso molecular de aproximadamente 100.000, aquí designado por

30

17-8-67

- 25 -

343032



(XIII), es disuelto en estireno a 31,3% de sólidos, 60 partes de la solución de poliéster en estireno son mezcladas con 40 partes de la solución en estireno del copolímero termoplástico (XIII), para producir una resina líquida incompatible con limitada estabilidad de distribución de fases, aquí designada por (XIV). La composición global de la resina (XIV) es: poliéster insaturado (I)/copolímero termoplástico (XIII)/estireno = 37,5/12,5/50 en proporción en peso.

La resina (XIV) es curada en la forma pura o sin mezcla igual que en el ejemplo 1 (d). Los cálculos basados en las densidades de la resina líquida y de la resina curada muestran que la composición se expande en 5,3% en volumen durante el curado. El material curado tiene una incompatibilidad característica.

Una porción de la resina (XIV) se utiliza para preparar un estratificado reforzado con fibras de vidrio por el método descrito en el Ejemplo 2 (e). Los estratificados tienen una rugosidad media de la superficie de 5,175 micras (en una superficie explorada de 13 mm), que es indicativa de una superficie sobresalientemente lisa u homogénea.

Ejemplo 8

Un poliéster (I) descrito en el Ejemplo 1 es disuelto en estireno a 62,5% de sólidos. Un copolímero termoplástico, aquí designado por (XV), de metacrilato de metilo con metacrilato de hidroxietilo (proporción en peso 85/15), que tiene un peso molecular de aproximadamente 50.000, es disuelto en estireno a



27,8% de sólidos. 64 partes de la solución en estireno del poliéster (I) son mezcladas con 36 partes de la solución en estireno de copolímero termoplástico (XV), para producir una resina líquida transparente y compatible, aquí designada por (XVI). La resina no muestra tendencia a separarse en dos capas al reposar durante dos meses a la temperatura ambiente. La composición de esta resina (XVI) es: poliéster insaturado (I)/copolímero termoplástico (XV)/estireno = 40/10/50 en proporción en peso.

Una porción de la resina (XVI) es curada en la forma pura o sin mezcla tal como se describe en el Ejemplo 1 (d). La resina curada es blanca y opaca, y exhibe la característica estructura de dos fases vista bajo aumento. La contracción en volumen por curado de esta resina es de 3,0%.

Una porción de la resina (XVI) es mezclada con material de carga de arcilla (proporción en peso 60/40 de resina/material de carga) y se utiliza para preparar un estratificado reforzado con fibras de vidrio por el método descrito en el ejemplo 2 (f). La rugosidad media de la superficie (en una superficie explorada de 13 mm) del estratificado es de 3,125 micras, un grado de homogeneidad o lisura superficial inalcanzable en estratificados similares, preparados a partir de resinas convencionales de poliéster y estireno.

El término "ópticamente heterogéneo" tal como se utiliza en la memoria y en las reivindicaciones, se refiere al aspecto de la composición polimerizable



curada.

5 Visto sin aumento, es decir a simple vista, el aspecto de la composición curada pura (es decir sin cargar y sin reforzar), muestra generalmente un aspecto blanco, blancuzco o blanco con zonas grises. Así, se fotografianon con luz reflejada probetas o muestras de aproximadamente 2,5 mm de espesor para su exámen y comparación. La muestra o probeta 1 (a) es la composición curada del ejemplo 1 (a) anterior. La muestra o probeta 1 (b) es la composición curada obtenida polimerizando un poliéster basado en anhídrido maleico y una mezcla de propilén glicol y dipropilen glicol (proporción en moles 1 a 1), un monómero de estireno y un polímero acrílico termoplástico que consiste en metacrilato de metilo y acrilato de etilo (proporción en peso 87/13). La muestra 1 (d), que es transparente, es el producto reticulado preparado copolimerizando una solución en estireno de un poliéster insaturado basado en dipropilen glicol y anhídrido maleico (Ejemplo 1(c) anterior). La muestra o probeta 1 (c), que es muy traslúcida, tiene la misma composición que la muestra o probeta 1 (d), excepto que contiene un copolímero acrílico de metacrilato de metilo y acrilato de etilo (proporción en peso 87/13). Visto bajo aumento, la composición curada, ópticamente heterogénea, aparece en forma de un sistema o estructura de dos fases claramente distinguible, caracterizada por esferas blancas, blancuzcas o blancas y grises dispersadas en una matriz transparente. Se montaron secciones para su exámen en un portaobjetos con Balsamo del Canadá y se las fotografió con 600 aumentos, utilizando luz reflejada y un fondo oscuro.



Se ha determinado que las esferas que están dispersadas en la matriz transparente están constituidas esencialmente por el polímero termoplástico, anteriormente definido, mientras que la matriz es esencialmente del copolímero reticulado que resulta de la copolimerización del poliéster insaturado y del monómero reticulador que contiene al menos un grupo $\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} / \\ \backslash \end{array}$ reactivo por molécula, tal como se define anteriormente. Así, los polímeros termoplásticos que son útiles en el presente invento son aquellos que son incompatibles o esencialmente incompatibles con el copolímero del poliéster insaturado y el monómero reticulador que contiene al menos un grupo $\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} / \\ \backslash \end{array}$ reactivo polimerizable por molécula.

El cálculo del factor o índice de peso molecular por doble enlace (P.M./-C=C-), citado en la memoria y reivindicaciones, es ilustrado seguidamente para el poliéster insaturado del ejemplo 1 (a): es decir, el basado en anhídrido maleico y propilén glicol. El peso molecular del anhídrido maleico, es de 98, el peso molecular del propilén glicol es de 76; la suma de estos dos miembros es 174 y restando de la misma el

343032



peso molecular (P.M. = 18) de un mol de agua que se separa durante la reacción de condensación, se obtiene el valor de 156 para el factor.

5 Los materiales de carga, usualmente materiales inertes e inorgánicos, útiles con las composiciones del presente invento, incluyen, por ejemplo, arcilla, talco, carbonato de calcio, sílice, silicato de calcio, etc. Los términos "fibras de refuerzo" o "refuerzo fibroso" tal como se utilizan en la memoria y en las reivindicaciones, se toman con el significado de fibras de vidrio en una u otra forma, tal como tejidos de vidrio, filamentos de vidrio desmenuzados, esterillas de fibra de vidrio de filamento continuo o desmenuzado, etc.; sin embargo, éstos términos incluyen también agentes de refuerzo que, aunque son menos eficaces, se pueden utilizar también si se desea, por ejemplo, amianto, algodón, fibras orgánicas sintéticas, y metales.

10

15

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el día 20 de julio de 1966, bajo el n° 566.580, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

- N O T A -

25

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud

343032



de Patente de Invención, en España, por VEINTE años,
son los siguientes:

5 1.- Un método para preparar una composición polimerizable líquida, apropiada para moldear artículos reforzados con fibras, que tienen una superficie lisa y homogénea, siendo susceptible dicha composición de ser curada bajo calor y presión para formar un producto curado y rígido, que tiene un aspecto ópticamente heterogéneo, caracterizado por mezclar, por cada 100 partes en peso, (a) 20 a 70 partes de un poliéster polimerizable alfa,beta-etilénicamente insaturado que tiene un factor o índice de peso molecular por doble enlace de 150-186, (b) 25 a 75 partes de un monómero que contiene un grupo $\text{CH}_2=\text{C}$ copolimerizable con dicho poliéster insaturado, y (c) 1 a 25 partes de un polímero termoplástico que es soluble en el monómero (b), pero que, cuando está presente durante la copolimerización de (a) y (b), produce una composición curada ópticamente heterogénea.

20 2.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la composición, después de ser curada, experimenta un cambio volumétrico dentro del margen de una expansión de 10% en volumen a una contracción de 5% en volumen.

25 3.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que el poliéster polimerizable insaturado es un producto de condensación de un ácido dicarboxílico alfa,beta-etilénicamente insaturado con un alcohol divalente.

30 4.- Un método de acuerdo con la rei-



vindicación 3, caracterizado por el hecho de que una proporción secundaria del ácido insaturado es reemplazada por un ácido dicarboxílico saturado, que consiste en ácido ortoftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido succínico, ácido sebácico, ácido adípico, o ácido metil-succínico.

5.- Un método de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que el ácido dicarboxílico insaturado consiste en los ácidos maleico o fumárico y el alcohol divalente consiste en propilén glicol, 1,3-butanodiol, dietilén glicol, una mezcla de etilén glicol y propilén glicol que contiene al menos 50% en moles de propilén glicol, o una mezcla de propilén glicol y dipropilén glicol, que contiene al menos 50% en moles de propilén glicol.

6.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que el poliéster polimerizable insaturado (a) es el producto de condensación de propilén glicol y anhídrido maleico, el monómero (b) es estireno y el polímero termoplástico (c) es un copolímero de metacrilato de metilo y acrilato de etilo que tiene un peso molecular dentro del margen de 25.000 a 500.000.

7.- Un método de producir un artículo rígido de superficie lisa y homogénea, caracterizado por preparar una mezcla física líquida polimerizable que comprende (a) 20 a 70 partes en peso de un poliéster polimerizable alfa,beta-etilénicamente insaturado que tiene un factor o índice de peso molecular por doble enlace de 150 a 186, (b) 25 a 75 partes en



peso de un monómero que contiene un grupo $\text{CH}_2 = \text{C}$ copolimerizable con dicho poliéster insaturado y (c) 1 a 25 partes en peso de un polímero termoplástico que es soluble en el monómero (b), y moldear y curar dicha mezcla en presencia de un refuerzo fibroso, bajo calor y presión.

5

8.- Un método de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que el refuerzo fibroso es un material de vidrio.

10

9.- Un método de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que también está presente un material de carga.

10.- Un método para preparar una composición polimerizable líquida.

15

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

Esta Memoria consta de treinta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

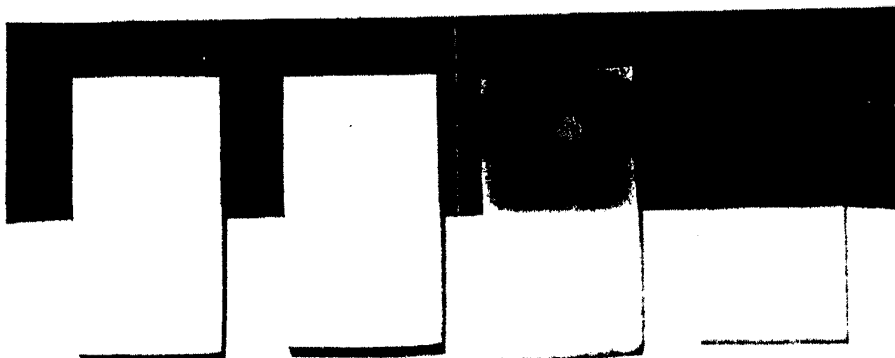
Madrid, 19 OCT. 1968
P.A.
[Handwritten signature]

343032

17.5.68
8-10-68

fb.

343032



IA

IB

IC

ID

FIG. 1



10 μ
x 600

FIG. 2

Alberto de Echeverri
Pat. Esp.