

370284



SECCION TECNICA
REGISTRACION I. P. G.
CLASE <u>C-08</u>
SUBCLASE <u>F</u>

PATENTE DE INVENCION

ICI 66/7 - ICI 2.21267

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE MATERIALES
TERMOPLASTICOS REFORZADOS MOLDEABLES.

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

El presente invento se refiere a un procedimiento para la producción de materiales termoplásticos reforzados y a los materiales termoplásticos producidos por dicho procedimiento. En particular el invento se refiere al refuerzo de materia-

5.



les termoplásticos que se producen mediante polimerización en un medio líquido.

- Tradicionalmente, los materiales termoplásticos reforzados se obtienen combinando un material termoplástico en polvo o granular con el material de refuerzo y la mezcla se elabora después empleando técnicas tradicionales de fabricación del plástico. Por ejemplo, el material termoplástico en polvo o granular puede mezclarse en tambor con el material de refuerzo o puede combinarse con el mismo en un extruder normal. No obstante, muchos polímeros se producen en forma de dispersiones lechadas o emulsiones en un medio líquido y, por lo tanto, cuando se emplean estas técnicas es necesario que se separen del medio líquido antes de combinarse con el material de relleno.

5. Según el presente invento proporcionamos un procedimiento para la producción de materiales termoplásticos moldeables que contienen un material de refuerzo, cuyo procedimiento comprende el depositar un material termoplástico desde un medio líquido sobre un material de refuerzo, separar y secar el material de refuerzo recubierto.

10. Los materiales de refuerzo recubiertos así obtenidos pueden utilizarse ulteriormente para la elaboración de artículos de materiales termoplásticos reforzados mediante cualquiera de las técnicas convencionales para la elaboración de materiales termoplásticos como son la extrusión, moldeo por inyección y moldeo por compresión.

15. El procedimiento del presente invento es apropiado para la producción de materiales moldeables a partir de la mayoría de los termoplásticos y pueden depositarse sobre los materiales de refuerzo a partir de una emulsión, dispersión,

20. 25. 30.



6 Ago. 1969

- lechada o solución del material termoplástico en cualquier medio líquido apropiado. Desde un punto de vista económico, nosotros preferimos que el medio líquido sea agua y el procedimiento del presente invento es particularmente aplicable
5. a materiales termoplásticos que se producen por polimerización en un medio acuoso, por ejemplo, polímeros y copolímeros de cloruro de vinilo, polímeros y copolímeros de cloruro de vinilideno y, especialmente, copolímeros de acrilonitrilo y estireno que contengan grandes cantidades de acrilonitrilo,
 10. preferiblemente más del 50% en peso. Los copolímeros de acrilonitrilo y estireno pueden contener opcionalmente pequeñas cantidades de un tercer monómero para obtener propiedades deseadas, como son por ejemplo las maleimidas y n-aril maleimidas que dan lugar a polímeros con un punto de reblandecimiento
 15. más elevado. Estos polímeros se producen generalmente como una dispersión o una emulsión en agua y, por lo tanto, pueden mezclarse convenientemente con el material de refuerzo en el estado en que se obtienen del recipiente de polimerización y entonces depositarse sobre el material de refuerzo añadiendo un
 20. material que destruya el efecto del agente emulsor o agente de dispersión. Alternativamente, el material de refuerzo puede añadirse al producto de la reacción de polimerización en el recipiente de polimerización.

- Con el procedimiento del presente invento se puede
25. utilizar cualquier material de refuerzo apropiado. Nosotros preferimos utilizar un material de refuerzo fibroso porque la capacidad que tienen los materiales fibrosos para retener el material termoplástico que se deposita sobre los mismos es mayor que la capacidad que tienen los materiales no fibrosos.
 30. Nuestros materiales preferidos son, por lo tanto, fibras de



- vidrio en forma de matt o mecha cortada y, especialmente, lana de vidrio, fibras de amianto, lanas minerales y fibras textiles naturales y sintéticas. Se pueden utilizar otros materiales de relleno no fibrosos con nuestro procedimiento aunque son preferibles los materiales fibrosos. Se pueden citar como ejemplos de materiales no fibrosos apropiados la mica, placas de vidrio y materiales de relleno particulados como son el talco, arcilla y carbonato cálcico. En general, el material de refuerzo deberá recubrirse con un agente promotor de la adherencia que mejora la adherencia del material al termoplástico. Los agentes adherentes que nosotros preferimos son los diversos silanos, especialmente α -amino-propil-trietoxisilato o viniltriclorosilano. Los agentes promotores de la adherencia son particularmente útiles cuando el material de refuerzo es vidrio fibroso.
- 5.
- 10.
- 15.

- A continuación se describe la operación del procedimiento del presente invento con relación a un polímero que se obtiene en forma de emulsión en agua directamente del recipiente de polimerización. La emulsión de polímero se vierte del recipiente a un baño y se sumerge un matt de lana de vidrio en el baño y se saca del mismo el matt húmedo y se sumerge en un baño de coagulante, como puede ser sulfato de magnesio, para que el polímero se deposite sobre las fibras de vidrio. Mientras se encuentra en el baño de coagulante se agita el matt estando el baño de coagulante preferiblemente caliente para acelerar la coagulación y asegurar un grado elevado de coagulación. Se enfría el baño de coagulante y el material fibroso recubierto se separa del líquido por filtración. El material recubierto puede lavarse entonces, si así se desea, y secarse. Se obtienen grumos o granulos de polímero que contienen fibra de vidrio, los cuales pueden elabo-
- 20.
- 25.
- 30.



rarse entonces en los artículos moldeados deseados empleando técnicas tradicionales de elaboración tales como extrusión, moldeo por inyección o moldeo por compresión.

- En una versión de este invento se puede producir
5. material laminar reforzado haciendo pasar una banda continua de material fibroso a través de un baño que contiene una emulsión o dispersión del polímero y después a través de un baño de coagulante que desprende el polímero del emulsor o agente de dispersión y lo deposita sobre la tela de material
10. fibroso. Si fuera necesario, la tela recubierta puede lavarse. Entonces deberá secarse y hacerse pasar entre una serie de rodillos de compresión que se calientan a una temperatura superior al punto de reblandecimiento del material termoplástico el cual fluye de este modo para llenar los intersticios entre las fibras para producir una lámina reforzada con
15. fibra. Una ventaja que ofrece el uso de esta técnica es que se puede obtener una lámina que contenga fibras largas, mientras que si se obtienen láminas reforzadas de fibra por extrusión (según se suele hacer generalmente) las fibras se
20. triturarán durante su paso a lo largo del extruider. La ventaja que ofrece la presencia de fibras largas es que la lámina tendrá una mayor resistencia a lo largo de las fibras.

- A continuación se ilustra el presente invento a título de referencia por los ejemplos adjuntos, que no suponen limitación alguna a su alcance.
- 25.

EJEMPLO 1

- Una muestra de lana de vidrio se lavó en tricloroetileno, se sumergió en una solución al 2% en volumen de α -aminopropiltriétoxissilano en éter de petróleo y después se
30. secó. 50 gramos de esta lana de vidrio tratada se sumergie-



- ron en 810 ml de un látex de un copolímero de acrilonitrilo y estireno que contenía 26,8 moles % de estireno. El látex tenía un contenido en sólidos de 28,3% y una solición al 0,5 % del copolímero en dimetilformamida tenía una viscosidad reducida de 0,88 a 25°C. La lana de vidrio se sacó del baño de latex y,
5. después de dejarse escurrir quedando en la lana 250 ml del latex, se añadió a 1000 ml de una solución al 1% de sulfato de magnesio (como coagulante) que se agitó y calentó a 60°C. Se dejó enfriar la mezcla a temperatura ambiente, se filtró, se lavó dos veces con 1000 ml de metanol y finalmente se secó.
10. Se obtuvieron 163 g de fibras de vidrio recubiertas de polímero que se moldearon por compresión a 200°C durante 5 minutos en una prensa Tangye de 20 toneladas para producir una placa traslúcida de color amarillo pálido. La placa tenía una resistencia a la flexión de $0,98 \cdot 10^3 \text{ kg/cm}^2$, una resistencia al choque con entalladura de 0,25 mm del orden de $0,0238 \text{ Kg m/cm}^2$,
15. una resistencia al choque sin entalladura de $0,1024 \text{ kg m/cm}^2$ y un módulo de flexión de $0,58 \cdot 10^5 \text{ kg/cm}^2$. Se demostró que la muestra contenía un 32,6 % en peso de vidrio quemando la muestra y determinando la cantidad de vidrio en la ceniza.
20. EJEMPLO 2
- Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 utilizando 50 gramos de mecha de vidrio cortado que se había lavado en cloroformo, en lugar de la lana de vidrio. Las mechas se sumergieron en el látex, se pasaron a la solución de sulfato de magnesio
25. para coagular el látex como en el ejemplo 1. El producto se lavó entonces con dos lotes de 1200 ml de metanol. El producto obtenido pesaba 116 gramos y se moldeó por compresión a 200°C durante 5 minutos como en el ejemplo 1. El material moldeado contenía un 41,2% en peso de vidrio, tenía una resistencia a la flexión de $1,48 \cdot 10^3 \text{ kg/cm}^2$ y un módulo de flexión de $0,88 \cdot 10^5$
- 30.



kg/cm².

EJEMPLO 3

5. 50 gramos de lana de vidrio preparada según el ejemplo 1 se sumergieron en 810 ml de una mezcla de un látex que contenía un 29,6% de sólidos de un copolímero de acrilonitrilo y estireno que contenía 25,9 moles % de estireno, de cuyo latex una solución al 0,5 % en dimetilformamida tenía una viscosidad reducida de 0,60 a 25°C, y un latex de caucho de injerto que contenía un 10% de polibutadieno
10. que se había preparado polimerizando acrilonitrilo y estireno en las proporciones de 75/25 en presencia de polibutadieno.

15. La lana de vidrio empapada se elaboró entonces como en el ejemplo 1 dando un peso de 173 gramos que se moldeó por compresión a 200°C durante 5 minutos. Se obtuvo una pieza moldeada de color amarillo pálido opaca que tenía una resistencia a la flexión de $0,78 \cdot 10^3$ kg/cm², un módulo de flexión de $0,50 \cdot 10^5$ kg/cm², una resistencia al choque con entalladura de 0,25 mm del orden de $0,032 \cdot 10^3$ kgm/cm² y una resistencia sin entalladura de 0,0824 kgm/cm². La pieza moldeada contenía un 28,5% en peso de fibra de vidrio.
- 20.

EJEMPLO 4

25. Se añadieron 200 gramos de fibras de amianto de amosita a 1620 ml del latex utilizado en el ejemplo 1 y la mezcla se dividió en dos partes iguales.

La primera parte se agitó en 2.350 ml de una solución al 1% de sulfato de magnesio y se calentó a 60°C, se dejó enfriar a temperatura ambiente, se filtró, se lavó con dos cargas de 2 litros de metanol cada una y se secó:

30. La segunda parte se agitó en 2.350 ml de etanol,



16.669.1969

se filtró, se lavó con dos cargas de 2 litros de metanol cada una y se secó. La parte que se había coagulado con etanol se filtraba con mayor facilidad que la parte coagulada con sulfato de magnesio.

5. Los dos productos se moldearon por compresión a 200°C durante 5 minutos como en el ejemplo 1 y la primera parte dió una pieza moldeada opaca de color gris que contenía manchas blancas conteniendo un 30,1% en peso de amianto con un módulo de flexión de $0,763 \cdot 10^5$ kg/cm² y una resistencia al choque con entalladura de 0,0116 kgm/cm².
10. La segunda parte dió una pieza moldeada de color uniforme sin manchas que contenía un 30,3% en peso de amianto con un módulo de flexión de $0,75 \cdot 10^5$ kg/cm² y una resistencia al choque con entalladura de 0,011 kgm/cm².

EJEMPLO 5

15. Se agitaron 100 gramos de mica (tamaño medio de partícula 0,050 mm) en 810 ml del latex utilizado en el ejemplo 1 a lo que se añadieron entonces 2.350 ml de etanol. La suspensión se calentó primero a 60°C, después se enfrió a la temperatura del ambiente, se eliminó el líquido al vacío, se filtró y se lavó con dos cargas que contenían cada una 2 litros de metanol. El producto pesaba 314 g después de secar.
20. El producto pesaba 314 g después de secar.

- La muestra se moldeó por compresión a 200°C durante 5 minutos para producir una pieza moldeada rígida de color gris opaca que tenía un anillo metálico cuando se golpeaba y contenía un 29,3% en peso de mica con un módulo de flexión de $1,16 \cdot 10^5$ kg/cm² y una resistencia al choque con entalladura de 0,0156 kgm/cm².
25. La muestra se moldeó por compresión a 200°C durante 5 minutos para producir una pieza moldeada rígida de color gris opaca que tenía un anillo metálico cuando se golpeaba y contenía un 29,3% en peso de mica con un módulo de flexión de $1,16 \cdot 10^5$ kg/cm² y una resistencia al choque con entalladura de 0,0156 kgm/cm².

N O T A

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse



constar que la presente invención es susceptible de modificaciones de detalle en cuanto no alteren sustancialmente sus principios fundamentales. También ha de señalarse que la presente invención corresponde a una solicitud de Patente presentada en Gran Bretaña con fecha y número siguiente: 6 de agosto de 1.968, nº-37526/68, acogiendo por lo tanto a los beneficios que establecen los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España

5. sobre: Procedimiento para la producción de materiales termoplásticos reforzados moldeables, caracterizándose por lo siguiente:

15 1.- Procedimiento para la producción de materiales termoplásticos reforzados moldeables, caracterizados porque comprende depositar un material termoplástico, desde un medio líquido, sobre un material de refuerzo, separar y secar el material de refuerzo recubierto.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material termoplástico se deposita a partir de una emulsión.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material termoplástico se deposita a partir de una dispersión.

25 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material termoplástico se deposita a partir de una lechada.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material termoplástico es un polímero o un copolímero de cloruro de vinilo.

30 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindi-

6 AGO



caciones 1 a 4, caracterizado porque el material termoplástico es un copolímero de acrilonitrilo y estireno.

5. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el copolímero contiene más del 50% en peso de acrilonitrilo.

10. 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado porque el material termoplástico se mezcla con el material de refuerzo en el estado en que se obtiene del recipiente de polimerización y se deposita sobre el material de refuerzo añadiendo una sustancia que destruya el efecto del agente de emulsión o dispersión.

15. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el material de refuerzo se añade al polímero en el recipiente de polimerización en el que se produce.

10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material de refuerzo es un material fibroso.

20. 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el material de refuerzo es fibra de vidrio.

12.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el material de refuerzo es amianto fibroso.

25. 13.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el material de refuerzo consiste en fibras textiles.

30. 14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material de refuerzo se recubre con un agente promotor de la adheren-



cia.

- 15.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque para la producción de láminas reforzadas se hace pasar una tela continua de material fibroso a través de un baño de una emulsión o dispersión de un material termoplástico en un medio líquido y después a través de un baño de un coagulante que desprende el material termoplástico y lo deposita sobre la tela de material fibroso, se seca la tela recubierta y se pasa a través de por lo menos un par de rodillos de compresión calentados a una temperatura superior al punto de reblandecimiento del material termoplástico.
5. 10.

- 16.- Procedimiento para la producción de materiales termoplásticos reforzados moldeables, tal y como queda sustancialmente descritos en la presente Memoria.
- 15.

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

Madrid,

6 AGO. 1969

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES
LIMITED,

A GOMEZ ABEJO Y MOYA
Ingenieros