

Composite

EX-USA



23 JUL

3 82522

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. D.
CLASE B 29
SUBCLASE f

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España, sus
territorios y plazas de soberanía, a favor de:

C-J CORPORATION

entidad norteamericana, domiciliada en 102 North
Avenue, Plainfield, New Jersey, U.S.A., relati-
va a:

"METODO PARA PRODUCIR PRODUCTOS DE PLASTICO"

=====

Inventor: Irving Elkin Muskat



382522

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a la producción de productos plásticos mejorados que emplean cloruro de polivinilo esencialmente homopolímeros de alto peso molecular, incluso productos reforzados con fibras.

5. El objetivo principal es proporcionar materiales estables que se curan o fraguan al someterlos a la acción del calor y la presión, produciendo el curado una mayor temperatura de deformación por el calor y resistencia a los disolventes, y la producción de productos curados que son más fuertes y tenaces que el cloruro de polivinilo al plastificar.

10. Así, la técnica podría antes elegir entre resinas duras y frágiles o flexibles y blandas. En la presente invención, los productos resinosos curados son duros y tenaces (no quebradizos). Otro objetivo primordial es proporcionar composiciones que pueden moldearse con los componentes resinosos y de refuerzo de la composición escurriendo juntos. - - - - -

15. La presente invención proporciona materiales secos que convenientemente adoptan formas de partículas, y que se curan rápidamente para formar un producto de una sola fase. - - - - -

382522



5. La presente invención incluye además la provisión de mezclas fluidas fácilmente manipulables que contienen ese cloruro de polivinilo esencialmente homopolímero en plastificantes líquidos reactivos que tienen viscosidad estable aún en presencia de catalizadores de radicales libres de manera que son utilizables en esa forma fluida fácil de manipular durante períodos de tiempo prolongados y que se pueden curar para dar lugar a productos tenaces, coherentes, que poseen propiedades de tipo termofijo. - - - - -

10. La presente invención incluye también la provisión de productos gelatinosos no prosos que pueden almacenarse durante largos períodos y que, sin embargo, curan rápidamente por la mera aplicación del calor y la presión para formar productos curados de propiedades mejoradas. La presente invención contempla especialmente mezclas pastosas que contienen cargas en polvo y/o fibrosas en que los componentes de la carga
 15. y la resina se escurren juntos bajo la presión aplicada tal como cuando el producto se lamina o prensa formando una lámina o se moldea para formar productos reforzados en los cuales el refuerzo está distribuido uniformemente. - - - - -

20. La presente invención incluye además la provisión de cloruro de polivinilo que conserva sus propiedades termoplásticas usuales pero que posee una resistencia importantemente mejorada frente al calor y los disolventes. - - - - -

382522

23 JUN 1971



El cloruro de polivinilo esencialmente homopolímero de alto peso molecular es un material conocido. Sin embargo, además de ser duro, quebradizo e intraccionable, lo que perjudica su aplicación efectiva, es también termoplástico, ya que es ablandado o degradado por las temperaturas elevadas o muchos disolventes orgánicos. La presente invención se refiere a la mejora de las propiedades de moldeo y fabricación de la resina, al mismo tiempo que se obtienen mejoras características termofijas, es decir, que aumenta la resistencia al calor y la resistencia a los disolventes en el producto curado. Ello contrasta con la aplicación convencional de plastisoles u otros expedientes convencionales para manipular el cloruro de polivinilo, en la cual las propiedades mencionadas de la resina son degradadas significativamente y la resina se vuelve flexible y no estructural. - - - - -

Se ha descubierto de acuerdo con la presente invención que las partículas de cloruro de polivinilo de alto peso molecular esencialmente homopolímeras, pueden modificarse por la incorporación en ellas de una pequeña proporción de ciertos plastificantes reactivos, en ausencia sustancial de plastificantes flexibilizadores, preferentemente en conjunto con catalizadores capaces de inducir la polimerización rápida del plastificante reactivo. - - - - -

En una de las formas de la presente invención los materiales se proporcionan para formar una mezcla seca y en general subdividida que es estable a la temperatura ambiente y que se termofija a temperatura



382522

turas apropiadamente elevadas para formar una masa resinosa de una sola fase resistente al calor y resistente a los disolventes. - - - - -

- Cuando se somete a presión a temperatura suficientemente elevada para disolver las partículas del cloruro de polivinilo, estas
5. mezclas subdivididas secas llenan el molde y funden hasta dar un gel sólido flexible, no poroso, conformado y consolidado, y si el intervalo de tiempo se limita apropiadamente, el producto se obtiene sin polimerización significativa del plastificante reactivo. La temperatura durante la gelificación puede variar hasta aproximadamente 200 grados centígrados
 10. para un intervalo de tiempos de curado que proporcione un gel flexible sin cura sustancial del plastificante polimerizable. La temperatura depende de la naturaleza del plastificante, la naturaleza del catalizador, etc., y generalmente serán satisfactorios 5-15 segundos a 165-175 grados centígrados con un catalizador tal como 2,5-dimetil-2,5-bis(t-butilperoxi)
 15. hexina-3, y un plastificante polimerizable tal como el dimetacrilato de 1,3-butilenglicol. También, bastará para una composición similar una temperatura de 90-120 grados centígrados durante 1 minuto. Luego que la composición se ha conformado y fundido a la temperatura especificada, puede enfriarse y guardarse para curarla más tarde; o puede aplicársele
 20. calor continuamente para aumentar todavía más o mantener la temperatura de la composición fundida conformada dentro del orden de 120-200 grados centígrados, en que fragua rápidamente. - - - - -

Las partículas de cloruro de polivinilo esencialmente homo-

382522

23 JUL. 1910



polímero preferidas de alto peso molecular, se obtienen corrientemente en el comercio. Se encuentran frecuentemente con una granulometría media correspondiente al número 100, normalmente menos del número 200, y son de alto peso molecular, preferentemente según indica una viscosidad intrínseca superior a 1,4 medida en una solución de ciclohexano al 1 por ciento a 20 grados centígrados. Materiales de esta clase que contengan normalmente más de 96 por ciento en peso de cloruro de vinilo polimerizado son los que se prefieren particularmente. También son plenamente utilizables en la presente invención, según se indicará, partículas de granulometría algo mayor. El cloruro de polivinilo obtenido por cualquier procedimiento puede reducirse a la granulometría conveniente y utilizarlo en la presente invención. - - - - -

El plastificante reactivo es un poliéster de bajo peso molecular producido por la reacción de un ácido monocarboxílico alfa, beta-insaturado con un alcohol polihídrico alifático que tiene un peso molecular menos que 600. Es preferentemente líquido a la temperatura ambiente, aún cuando puede emplearse calentamiento moderado para licuarlo. - - - - -

Son ejemplos típicos de plastificantes reactivos de acuerdo con la presente invención, el dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de propilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol y dimetacrilato de 1,5-pentanodiol y trimetacrilato de trimetilolpropano. Similarmente, puede emplearse el acrilato y cloracrilato y otros ésteres de ácido acrílico alfa-sustituidos. Los poliésteres

382522



de alcoholes que contienen tres o más grupos hidroxí, tales como el trimetacrilato de trimetilolpropano, proporcionan cualidades superiores de resistencia a la acción del calor, insolubilidad y resistencia. - - -

5. Los polvos secos, utilizados según la presente invención, emplean una mezcla de aproximadamente 65 a 97 partes de cloruro de polivinilo homopolímero en forma finamente dividida, mezclado con 3 hasta aproximadamente 35 partes del plastificante reactivo del tipo definido.

10. En muchos casos, las características de termofijación son las importantes, de manera que el plastificante reactivo se presenta preferentemente en una proporción de al menos 10 por ciento de la mezcla. Por otra parte, cuando se desea mantener características de elaboración termoplásticas al mismo tiempo que se logra una mejora pequeña pero significativa en las propiedades de conformación por el calor y resistencia a los disolventes, resulta apropiado emplear el plastificante reactivo en una proporción de 3-5 por ciento de la mezcla. - - - - -

15. Muchas de estas mezclas son fluídas o húmedas cuando se preparan inicialmente. Sin embargo, cuando la proporción de plastificante líquido es pequeña, la mezcla es pulverulenta de inmediato. Toda humedad o fluidez inicial desaparece con el tiempo a medida que el plastificante es absorbido o adsorbido por las partículas de cloruro de polivinilo. - -

20. Debe destacarse que la presente invención tiene por finalidad obtener un producto curado no porosa que, en comparación con el cloruro

3825223 JUL



de polivinilo homopolímero sin modificar, es más rígido y menos quebradizo, tiene mayor resistencia al calor y menos solubilidad en los disolventes orgánicos. Por esta razón, la presencia de cualquier proporción significativa de plastificante de flexibilización en las mezclas de la presente invención no sólo perturba la formación de los polvos secos deseados sino que impide significativamente lograr los resultados que se buscan. - - - - -

Cuando 30 por ciento o más del plastificante reactivo se utiliza con cloruro de polivinilo finamente dividido, la mezcla resulta fluida durante varias horas y permite la impregnación normal en estado fluido del material fibroso reforzado. Sin embargo, la mezcla se solidifica luego para formar una masa terrosa de carácter en general subdividido en partículas que resulta estable durante varios meses y que sirve para obtener un material preimpregnado o puede emplearse como resina de moldeo en polvo. - - - - -

Aún cuando el catalizador de la polimerización puede retenerse y agregarlo después de formar la masa terrosa seca, o inmediatamente antes de moldear, es característica de la presente invención incorporar el catalizador al plastificante reactivo de manera que se reduzca al mínimo la manipulación por parte del moldeador y se asegure la distribución más uniforme de catalizador y, en consecuencia, la cura más uniforme. Otras característica de la presente invención es el descubrimiento de que la fluidificación o gelatinización de las mezclas catalizadas de plasti-

582522²³



ficante reactivo y cloruro de polivinilo no evita que cure subsiguientemente la mezcla. - - - - -

Los catalizadores que se utilizan en la presente invención son catalizadores de polimerización de radicales libres, generalmente del tipo peróxido. Son conocidos numerosos catalizadores de este tipo, siendo la selección específica del catalizador de acuerdo con la presente invención, materia de significación secundaria a pesar del descubrimiento de que éstos conservan su actividad durante largos períodos de tiempo en la masa subdividida en partículas, seca, que se forma. La selección del catalizador está determinado principalmente por la temperatura a que el catalizador libera radicales libres. Así, cualquier catalizador que se sabe utilizable para curar el plastificante per se, puede emplearse para curar las combinaciones cuyas fórmulas responden a la presente invención. En general, los catalizadores preferidos dejan en libertad radicales libres dentro de intervalos de temperaturas utilizados para la disolución y el moldeo, generalmente del orden de 100-200 grados centígrados. Con esta base, el perbenzoato de t-butilo se prefiere al peróxido de benzoilo cuando se buscan temperaturas elevadas para el fragüe o curado. - - - - -

Las distintas mezclas de partículas polímeras de cloruro de polivinilo y plastificante reactivo de acuerdo con la presente invención, pueden modificarse todavía más incluyendo en la mezcla cargas, pigmentos, colorantes, lubricantes, estabilizantes y aditivos conven-



382522

23 JUL

cionales similares, todo de acuerdo como se utiliza generalmente en la industria. - - - - -

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, una mezcla fluida de partículas de cloruro de polivinilo y plastificante

5. reactivo se calienta bajo precipitación a temperaturas suficientes para disolver las partículas de cloruro de polivinilo pero durante un período de tiempo corto, según se ha descrito, para evitar la polimerización sustancial del plastificante reactivo, con el objeto de que la mezcla se gelatinice y forme un sólido no poroso esencialmente no pegajoso y flexible, habiéndose descubierto que este gel sólido es estable

10. y puede subsiguientemente conformarse y curarse a temperaturas de 120-200 grados centígrados. La idea fundamental es disolver el cloruro de polivinilo, al menos en parte, sin polimerización ni reticulación significativa del plastificante reactivo. Ello resulta de especial

15. importancia en la provisión de productos reforzados con fibras, dado que el refuerzo de fibras puede ser incorporado, gelatinizado y almacenado para finalmente darle forma, escurrirlo y curarlo cuando se desee. De esta manera, pueden emplearse incluso mezclas fluidas inestables, dado que pueden consumirse a medida que se las preparan y utilizar

20. proporciones mayores del plastificante reactivo líquido, dado que el refuerzo de fibras subsana las tendencias del producto curado a la fragilidad. También son utilizables materiales de refuerzo no fibrosos, y el producto gelatinizado puede utilizarse en forma de chapa



382522

o tritularlo antes de moldear. - - - - -

Las proporciones tienen importancia para este aspecto de la presente invención dado que, cuando la mezcla tiene más de 75-80 por ciento en peso de partículas de cloruro de polivinilo, la viscosidad inicial es desfavorable y la mezcla no puede ser manipulada adecuadamente. El empleo de una mezcla de cloruro de polivinilo de granulometría fina y gruesa permite utilizar mayor proporción de cloruro de polivinilo al mismo tiempo que se mantiene una viscosidad inicial conveniente. En cambio, y desde el punto de vista de las propiedades que pueden obtenerse en el producto curado, no más de aproximadamente 35 por ciento del peso de la mezcla puede estar constituido por plastificante reactivo, ya que de otro modo los productos curados tienden a la fragilidad. Debe observarse, empero, que la presencia del refuerzo de fibras robustece a la mezcla de cloruro de polivinilo curado, de manera que si se utiliza refuerzo de fibras, pueden emplearse productos que contengan más de 35 por ciento en peso de plastificante reactivo y que serían frágiles en ausencia del refuerzo. Hasta aproximadamente 40 por ciento de plastificante reactivo resulta enteramente practicable con refuerzo apropiado, y pueden lograrse proporciones todavía mayores, hasta aproximadamente 55 por ciento o más, para obtener propiedades de termofijación máximas. - - - - -

Aún cuando pueden presentarse en la mezcla cantidades menores de otros líquidos reactivos y no reactivos, es preferible reducirlos al

382522

23 JUN 1954



mínimo o excluirlas para evitar problemas de estabilidad y de compatibilidad en la mezcla y en el producto curado, excepto los monómeros aromáticos monovinílicos según se explicará. - - - - -

5. Las mezclas con carga, que sean viscosas pero todavía untables, con una espátula por ejemplo, pueden ser moldeadas directamente. - -

10. Aún cuando la presente invención no requiere mezclas de viscosidad estable, es conveniente disponer de ellas. Es característica de la presente invención emplear mezclas que son altamente fluidas, de viscosidad estable y que fraguan a temperaturas elevadas para producir productos termofijos, coherentes, unitarios y no frágiles. - - - - -

15. Se ha descubierto que las mezclas que contienen partículas de cloruro de polivinilo cuya granulometría es del orden de 0,05 hasta aproximadamente 30 micrones, resultan mejoradas desde el punto de vista de la fluidez inicial y estabilidad de la viscosidad, mediante el agregado al cloruro de polivinilo finamente dividido, de partículas de mayor tamaño que tienen una granulometría media de hasta aproximadamente 200 micrones, siendo típica una granulometría media de 70 micrones. Estas partículas mayores de cloruro de polivinilo utilizadas por separado, forman mezclas arenosas que se endurecen mal y resultan difíciles de moldear. Cuando las partículas de cloruro de polivinilo de tamaño variado se utilizan en combinación en una relación ponderal de partículas grandes a pequeñas de cloruro de polivinilo de 1:3 hasta 2:1, preferentemente de 2:3 a 3:2, y cuando los plastificantes reactivos se seleccionan de acuerdo con lo mencionado más arriba, resulta posible obtener mezclas que contengan de 60 a 80 por

207

382522

23



ciento en peso y aún más de cloruro de polivinilo, que son altamente fluidas y de viscosidad razonablemente estable. Además, estas mezclas mejoradas que incluyen las partículas de cloruro de polivinilo de distinto tamaño, curan a una temperatura del orden de 120-200 grados centígrados formando productos termofijos coherentes unitarios y no frágiles de elevada temperatura de deformación por la acción del calor. - - - - -

De acuerdo con otra característica de la presente invención, las partículas de un polímero de cloruro de polivinilo se combinan con un plastificante líquido que incluye un poliéster de bajo peso molecular producto de la reacción de un ácido monocarboxílico alfa, beta-etilénicamente insaturado y un monómero monoetilénico del grupo del estireno, viniltolueno, clorostireno, t-butilestireno y compuestos aromáticos monovinílicos líquidos similares y sus mezclas. Los materiales y proporciones se seleccionan de manera que se obtenga, en algunos casos después de reposar, una mezcla pastosa en la cual todas las cargas están dispersadas uniformemente y que es capaz de desplazarse con la fase resinosa de la pasta durante el moldeo subsiguiente. Además de los refuerzos deseados, el catalizador de polimerización de radicales libres así como cualesquiera otros aditivos usuales del cloruro de polivinilo se disuelven o dispersan en la mezcla antes de proseguir con la elaboración de la pasta. Esta mezcla pastosa puede ser moldeada directamente o puede ser extruída o transformada en hojas con o sin gelatinización. La forma pastosa de la mezcla permite que todos los componentes de la mezcla escurren juntos bajo presión. La mezcla pastosa puede también convertirse

382522

23 JUL.



a un estado gelatinoso intermedio en que el producto es un sólido flexible aún cuando todavía puede ser sujeto de formación, trefilado, conformación y moldeo, a temperaturas elevadas que convierten el gel en un producto curado que tiene características termofijas. - - - - -

5. La condición pastosa deseada se obtiene preferentemente utilizando mezclas de partículas resinosas gruesas y finamente divididas. El término "pastoso" define en este caso una condición de ausencia de escurrimiento o escurrimiento lento en ausencia de presión aplicada. - - -

10. En términos generales, hasta aproximadamente 50 partes de plastificantes líquidos pueden mezclarse con 50 partes de resina de cloruro de polivinilo para obtener una composición fluida o pastosa efectiva, y ello ocurre cuando partículas de resina finamente divididas se mezclan con mezclas plastificantes ricas en estireno o compuesto monovinílicos líquidos similares, y donde se incorporan materiales de refuerzo. Se
15. prefiere generalmente utilizar proporciones menores de plastificante líquido, suficientes para obtener una mezcla líquida o pastosa durante un período de tiempo suficientemente prolongado para permitir transformar la mezcla en planchas y gelatinizarlas si se desea. - - - - -

20. Las mezclas preferidas son inicialmente fluidas, lo que permite incorporarlas fibras y otros refuerzos, si se desea. Generalmente, la mezcla final que incluye todas las cargas, fibras y aditivos así como el cloruro de polivinilo y los plastificantes, se vuelve pastosa y, ocasionalmente, grasosa ya sea inmediatamente después de formar la mezcla o



382522

5. poco tiempo después cuando algunos de los plastificantes son absorbidos por los sólidos de la mezcla, y esta característica pastosa mejora marcadamente la uniformidad de la composición en la operación de formación de la lámina. La capacidad de la resina y la carga para moverse al unísono, no sólo asegura la uniformidad, sino que evita dañar las fibras discretas y reduce el atrapamiento de aire en la mezcla. - - - - -

10. La presente invención contempla aumentar la proporción de resina de cloruro de vinilo y del material de refuerzo, si se utiliza, eliminando por evaporación una parte de monómero monoetileno volátil, especialmente estireno, luego que la mezcla fluída haya sido trabajada para distribuir uniformemente los componentes de la mezcla para incorporarle las fibras de refuerzo. - - - - -

15. La eliminación del monómero volátil cuando se desea, se contempla particularmente después que la mezcla ha sido convertida al estado gelatinoso. Cuando las hojas de celofán protectoras, utilizadas para formar las láminas, se retiran el monómero volátil sin polimerizar se evapora del gel sólido flexible a la temperatura ambiente. Eliminada la proporción deseada de estireno, el producto gelatinoso o sus trozos discretos, se mantiene en un envase cerrado para reducir la pérdida ulterior de monómero. - - - - -

20.

En general, la relación de plastificantes a cloruro de polivinilo debe ser al menos de aproximadamente 30/70 para obtener una mezcla inicialmente fluída, pero este mínimo habrá de variar según la proporción

382522 23 JUL 1954



de partículas de resina finamente dividida. Preferentemente se utiliza una relación de al menos 35/65, con al menos 25 por ciento de la resina dividida en partículas gruesas para asegurar la fluidez y tiempo de trabajo adecuados para incorporar proporciones adecuadas de materiales sólidos, preferentemente al menos 5 por ciento, con respecto al peso total, de fibras de refuerzo. Más preferentemente, de 40 a 65 por ciento de la resina está dividida en partículas gruesas, siendo las partículas de resina restantes partículas finamente divididas, dado que estas mezclas se espesan para obtener una mezcla altamente pegajosa en que la resina y los sólidos incorporados se ecurren juntos cuando con la mezcla se hacen hojas mediante la presión de un rodillo. El laminado a que se hace referencia se realiza generalmente haciendo pasar la mezcla pegajosa entre hojas flexibles inertes, tales como las de celofán, polietileno, Mylar, etc., de manera que se elimine el aire atrapado. - - - - -

15. Cuando la proporción de partículas de resina finamente dividida es excesiva, la proporción de plastificante requerida para la fluidez inicial y el tiempo de trabajo adecuado, es excesiva. Inversamente, con un exceso de partículas de resina finamente dividida no se logra la adhesión adecuada. - - - - -

20. El plastificante líquido para este aspecto de la presente invención, es una mezcla de monómeros monoetilénicos y polietilénicos, que son ambos esenciales para obtener un sistema de poco coste que sea

382522

23



adecuadamente fluido para el refuerzo de fibras, y adecuadamente reactivo y comparable para permitir el desarrollo del curado adecuado. - - -

Aún cuando el estireno, viniltolueno, cloroestireno, t-butilestireno y compuestos aromáticos monovinílicos líquidos similares

5. y sus mezclas son todos utilizados para obtener la mayor parte del plastificante monoetilénico dado que son todos adecuadamente fluidos, reactivos, absorbidos en el cloruro de polivinilo y compatibles en forma polímera con el cloruro de polivinilo y con los monómeros polietilénicos, se prefieren el estireno y el viniltolueno. El viniltolueno

10. es particularmente apropiado, y la presencia de una cierta proporción de este monómero es ventajosa por cuanto proporciona mayor tiempo de mezcla y, a pesar de su bajo costo, posee baja volatilidad, reducido calor de polimerización, y mejores propiedades de contracción, todo lo cual conduce a propiedades superiores del producto. - - - - -

15. La presente invención emplea en calidad de plastificante polietilénico, los mismos ésteres poliinsaturados descritos anteriormente. - - - - -

Desde el punto de vista de las proporciones, el plastificante monoetilénico puede constituir de 20 a 98 por ciento del componente plastificante líquido, pero preferentemente la proporción del

20. plastificante monoetilénico es de 40-95 por ciento en peso. Al menos una porción de la mezcla de plastificantes debe ser polietilénica si se desea obtener una cura termofija significativa, pero ciertas carac-

382522

23 JUL



terísticas de la presente invención tienen significación aún cuando la resistencia a los disolventes conferida por el plastificante polietilénico no se considere importante, y en tales casos, este componente puede omitirse. - - - - -

5. El refuerzo de fibra es un rasgo de la presente invención, ya que es el refuerzo de fibras que eleva las propiedades físicas del producto que son excepcionales aún en ausencia del refuerzo de fibras. - - - - -

10. Al menos debe hallarse presente el 5 por ciento en peso de fibras, con respecto a la resina plastificada, para mejorar significativamente las propiedades del componente resinoso. Por otra parte, las grandes proporciones de fibra se trabajan convenientemente en las mezclas líquidas que llevan preferentemente, al menos 10 por ciento en peso. Puede trabajarse proporciones todavía mayores de fibra, por ejemplo hasta aproximadamente 50 por ciento, pero más generalmente de 10 a 30 por ciento. Según se
15. apreciará, la proporción que puede introducirse en la mezcla fluida, depende de la fluidez inicial de la mezcla, la velocidad de espesamiento de la mezcla, la finura de la fibra y su longitud. Son bien toleradas las fibras de hasta 25,4 milímetros de longitud, y resultan particularmente convenientes las fibras cuya longitud es de 3,18 a 12,7 milímetros. - - - - -

20. Para ilustración de la presente invención se han incluido los ejemplos siguientes, en los cuales todas las partes son en peso a menos que se indique lo contrario. - - - - -



382522

Ejemplo 1

Preparación de polvos de moldeo que emplean dimetacrilato de 1,3-butilenglicol y que contienen 1 por ciento en peso de perbenzoato de butilo terciario, con respecto al peso de dimetacrilato.

5. 1. Las tres mezclas siguientes son polvos secos cuando se preparan inicialmente. Se utiliza para la preparación un agitador rápido. - - - - -

		$\frac{A}{10}$	$\frac{B}{20}$	$\frac{C}{10}$
	Dimetacrilato de 1,3-butilenglicol			
	Homopolímero de cloruro de polivinilo			
10.	(granulometría media del orden de 0,05 a 30 micrones)	90	80	45
	Homopolímero de cloruro de polivinilo de granulometría mayor (aproximadamente 70 micrones)			45

15. 2. Las dos mezclas siguientes son polvos mojados al mezclarlos inicialmente. Luego de pocas horas, la humedad desaparece. Se emplea para la preparación agitador rápido. - - - - -

		$\frac{D}{10}$	$\frac{E}{20}$
	Dimetacrilato de 1,3-butilenglicol		
	Homopolímero de cloruro de polivinilo de mayor granulometría (aproximadamente 70 micrones)		
20.		90	80

3. La mezcla siguiente es un líquido difícil de derramar,

382522



de alta viscosidad, cuando se prepara inicialmente. En reposo a la temperatura ambiente durante 4 días se endurece dando un sólido de poca resistencia que se puede triturar fácilmente obteniendo un polvo seco. Este polvo no se compacta almacenándolo varias semanas a 23 grados centígrados. - - - - -

	Dimetacrilato de 1,3-butilenglicol	$\frac{F}{20}$
	Homopolímero de cloruro de polivinilo	
	(granulometría media del orden de 0,05	
10.	a 30 micrones)	40
	Homopolímero de cloruro de polivinilo de	
	granulometría mayor (aproximadamente	
	70 micrones)	40

Todas las mezclas que anteceden, curadas durante 3 minutos a temperaturas de 145 a 155 grados centígrados bajo una presión de 89-92,7 kilogramos por centímetro cuadrado producen sólidos duros, limpidos, tenaces, que no son frágiles bajo flexión o al cortarlos con una sierra. Las mezclas pulverizadas conservaban su capacidad de curado durante 15 días y más sin detrimento. En todos los casos, en comparación con el cloruro de polivinilo homopolímero, son más resistentes al agrietamiento durante el moldeo, pueden moldearse bajo presiones más bajas y son más resistentes al ataque por la acetona en ebullición. También estos polvos se manipulan fácilmente dado que son secos y estables a la temperatura ambiente a pesar del hecho de que están catalizados y listos

382522

23 JUL. 1948



para ser curados por la acción del calor y la presión. - - - - -

5. El uso de trimetacrilato de trimetilolpropano en una proporción de 20 por ciento en peso con respecto al peso de la mezcla, proporciona productos curados que tienen mayor resistencia al calor, insolubilidad y resistencia mecánica. - - - - -

Ejemplo II

Preparación de laminados reforzados con vidrio que emplean una mezcla de resina en polvo.

10. La mezcla de resina pulverizada se prepara mezclando 20 partes de dimetacrilato de 1,3-butilenglicol con 80 partes de una mezcla de partes equivalentes en peso de partículas finamente divididas de cloruro de polivinilo homopolímero y cloruro de polivinilo homopolímero de granulometría mayor. La fórmula de la mezcla incluye 1 por ciento en peso, con respecto
15. al peso del dimetacrilato, del perbenzoato de butilo terciario. Esta mezcla resinosa se preparó y almacenó a 23 grados centígrados en un envase cerrado durante 19 días antes del uso. Durante el almacenamiento, adquirió las características de una masa terrosa seca que, partida, forma un polvo. - - - -

20. Se prepara un laminado o estratificado de tela de vidrio de tres capas distribuyendo uniformemente 21 gramos de la mezcla de resina pulverizada mencionada en tres capas de tela de vidrio que pesan 7,5 gramos para formar un laminado de tres capas de 102 x 102 milímetros que se cura calentándolo durante 10 minutos a 145 grados centígrados en una prensa

382522

23



bajo una presión de 70,3 kilogramos por centímetro cuadrado. Se obtiene un laminado curado que es duro y tenaz con la resina transparente distribuido uniformemente en la tela de vidrio. La tela de vidrio no se rompe ni separa, y el laminado final contiene 26 por ciento de vidrio en peso. - - -

- 5. Las piezas moldeadas se preparan en una prensa Carver de laboratorio con placas calientes. El material a moldear se empareda entre dos chapas de acero inoxidable de 152 x 152 milímetros y 1,6 milímetros de espesor, y se inserta en la prensa caliente. No se ejerce efecto alguno para restringir escurrimiento de la resina, como se haría en el caso de un molde cerrado. - - - - -

Ejemplo III

Se preparó una mezcla que contenía las partes en peso siguientes:

	Dimetacrilato de 1,3-butilenglicol	30
	Perbenzoato de butilo terciario	0,30
15.	Cloruro de polivinilo homopolímero (granulometría media 70 micrones)	28
	Cloruro de polivinilo homopolímero (granulometría del orden de 0,05- 30 micrones)	42

- 20. Esta mezcla era de baja viscosidad y fácil de derramar a 23 grados centígrados. Se sometió al vacío (1 milímetro) para eliminar el aire atrapado antes de usarla. Se preparó un gel blando y flexible impregnando con la mezcla de resinas mencionada un trozo de fieltro de fibra

382522

23



de vidrio libre de aglomerante, sin tejer, que pesaba 42,5 gramos, El fieltro impregnado contenía 15 por ciento de fibra de vidrio con respecto al peso del fieltro impregnado. La gelatinización se obtuvo calentando durante 1 minuto a 115 grados centígrados en una prensa de laboratorio bajo 1,41 kilogramos por centímetro cuadrado, seguido por enfriamiento rápido a 23 grados centígrados para producir una lámina sólida, no porosa, flexible y suave que era moderadamente turbia y de resistencia moderada. La lámina mencionada se curó calentando durante 3 minutos a 150 grados centígrados bajo presión de 14,1 kilogramos por centímetro cuadrado en la prensa. El producto obtenido era duro, transparente, de color pardo claro, y las fibras de vidrio no resultaban prominentemente visibles. - - - - -

Ejemplo IV

Se reprodujo el Ejemplo III y el fieltro impregnado gelatinizado se cortó para formar trozos sólidos que medían 25,4 x 25,4 milímetros que se moldearon tirándolos en un molde en forma de plato profundo como si se tratara simplemente de polvo de moldear. El molde se cerró y se aplicó una temperatura de 121 grados centígrados bajo una presión de 2,11 kilogramos por centímetro cuadrado. El molde permaneció cerrado durante 4 minutos, al cabo de los cuales se abrió y se expulsó la pieza terminada en forma de plato. No fue necesario enfriar el molde para quitar la pieza moldeada caliente sin dañarla, y los trozos de fieltro impregnado no podían descubrirse visualmente en el producto terminado. Era evidente que tanto la resina como la fibra de vidrio del filtro habían escurrido bajo las condiciones

382523 JUL 1970

de temperatura y presión elevadas impuestas al llenar el molde y conformar la carga a la forma del molde y provocar suficiente escurrimiento de la resina como para eliminar la identidad individual de los 50 trozos utilizados para cargar el molde. - - - - -

5.

Ejemplo V

A la mezcla de baja viscosidad del Ejemplo III se le agregó 5 por ciento en peso de hilo de fibra de vidrio cortado que tenía una longitud media de 12,7 milímetros para formar una mezcla viscosa, pero susceptible de ser trabajada, que puede untarse con espátula. Esta mezcla se moldeó en una prensa bajo una presión a 12,7 kilogramos por centímetro cuadrado durante 1 minuto a 115 grados centígrados, seguido por enfriamiento rápido a 23 grados centígrados. El gel así producido era moderadamente turbio y moderadamente blando y flexible. Este gel con carga se curó a una presión de 14,1 kilogramos por centímetro cuadrado y temperatura de 150 grados centígrados durante 3 minutos. Se obtuvo un sólido duro, tenaz, pardo claro, constituido por resina transparente con fibras en dispersión. Las resinas y las fibras escu- rrieron juntas durante la operación de moldeo. - - - - -

10.

15.

Ejemplo VI

60 partes en peso de resina de cloruro de polivinilo constituida por una mezcla en pesos iguales de partículas de resina finamente dividida y partículas de resina más gruesas, constituidas ambas por resinas de cloruro de polivinilo esencialmente homopolímero de alto peso molecular, se mezclan con 40 partes en peso de plastificante líquido constituido por una re-

20.

382522 23 JUN



5. lación ponderal 5/35 de dimetacrilato de 1,3-butilenglicol y estireno. La resina de granulometría fina tenía una granulometría media que permitía el 100 por ciento de paso a través de un tamiz del número 200; mientras que la resina de granulometría gruesa tenía una granulometría media que permitía el paso de 95 por ciento a través de un tamiz del número 100. - - - - -

10. La mezcla inicialmente preparada es de baja viscosidad y puede derramarse a la temperatura ambiente. Se mezclan a los plastificantes antes de adicionar las partículas de resina, 1 por ciento en peso de perbenzoato de butilo terciario, tomado con respecto al peso de plastificante. La fórmula tiene una duración trabajable de muchas horas (al menos 4 horas). - -

Se agregan fibras de vidrio bajo la forma de cuerda de vidrio cortada en trozos de 12,7 milímetros de longitud, hasta formar 28 por ciento en peso de la mezcla total, mientras que 20-35 por ciento representan la práctica preferida normal. - - * - - - - -

15. En esta etapa, la mezcla que contiene fibras puede ser fluida o pastosa. Si la mezcla es demasiado fluida, la aplicación de presión hará que las fibras se separen de la resina y la mezcla se deja en reposo hasta que se espese y se vuelva pastosa, según revela el desarrollo de una masa pegajosa que no escurre si no se le aplica presión. Esta mezcla pastosa se
 20. coloca entre hojas de celofán recubiertas de nitrocelulosa y se lamina para formar una hoja que tiene un espesor de 3,18 milímetros. Por supuesto que el espesor de la hoja se puede variar a voluntad. Esta hoja se confina entre platinas de prensa que tienen una temperatura de 140 grados centígrados

382522



durante 10 segundos para que las partículas de polímero se fusionen y formen una hoja flexible no porosa que se puede curar empleando temperaturas de 120-200 grados centígrados durante 1 a 6 minutos, siendo posibles etapas de curado más prolongadas. - - - - -

5. Las condiciones de moldeo típicas son 150 grados centígrados bajo presiones de 0,7-70,3 kilogramos por centímetro cuadrado, completándose fácilmente el curado en dos minutos. La hoja gelatinizada flexible puede cortarse en cuadrados pequeños, por ejemplo de 3,18 a 12,7 milímetros por lado, y moldear bajo las condiciones especificadas con lo cual la resina y la fibra escurrirán juntas para llenar el molde y formar un producto unitario. - - - - -

10. Al repetir lo que antecede, pero quitando la hoja de celofán protectora, se evaporó gran parte del estireno y aumentó el contenido de cloruro de polivinilo del producto curado final. Observando la pérdida de peso de la hoja gelatinizada, puede controlarse fácilmente la pérdida de estireno que permite lograr una fórmula específica. En este ejemplo, el contenido de cloruro de polivinilo de la mezcla con respecto al peso combinado de la resina plastificante aumentó de 60 a 75 por ciento. Por supuesto que la reducción de la proporción de plastificante provoca también un aumento en la proporción de fibra de vidrio con respecto al peso total de la mezcla. - - - - -

15. Además es indudable que pueden llevarse a la práctica muchas realizaciones ampliamente diferentes de la presente invención, siempre y cuando sin apartarse de los principios fundamentales que se especifican claramente

23 J



382522

en las reivindicaciones que siguen a continuación. -----

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: -----

5.

REIVINDICACIONES

1.- Método para producir productos de plástico, particularmente un producto tenaz, curado, no poroso, que en comparación con el cloruro de polivinilo homopolímero sin modificar es más rígido y menos frágil, tiene mayor resistencia a la acción del calor y menos solubilidad en los disolventes orgánicos, caracterizado porque comprende mezclar partículas finamente divididas de cloruro de polivinilo esencialmente homopolímero de alto peso molecular que contiene más de 96 por ciento en peso de cloruro de vinilo polímero con al menos 3 por ciento en peso con respecto al peso de la mezcla, de plastificante que consiste esencialmente en el poliéster producido por la reacción de un ácido monocarboxílico alfa-beta insaturado con un alcohol alifático polihídrico que tiene un peso molecular menor que 600, y un catalizador de polimerización que genera radicales libres y curar dicha mezcla bajo presión a una temperatura de curado del orden de 120-200 grados centígrados. -----

20

2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque se mezcla hasta 35 por ciento en peso de dicho plastificante con dichas partículas



38252223 JUL. 1970

las de cloruro de polivinilo, y dicho plastificante es absorbido o adsorbido en dichas partículas para proporcionar un polvo seco antes de curar.

5. 3.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha mezcla de partículas de cloruro de polivinilo y plastificante es inicialmente una mezcla fluída y se incorporan fibras de refuerzo en dicha mezcla fluída. - - - - -

10. 4.- Método según la reivindicación 3, caracterizado porque dichas partículas de cloruro de polivinilo están constituidas por una mezcla de partículas gruesas y partículas finamente divididas en una relación ponderal de 1:3 a 2:1, teniendo dichas partículas finamente divididas una granulometría media de 0,05 a 30 micrones y teniendo dichas partículas gruesas una granulometría media mayor que 30 micrones. - - - - -

15. 5. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha mezcla se calienta bajo presión hasta una temperatura que provoca al menos parcialmente la disolución y fusión entre sí de dichas partículas de cloruro de polivinilo dando una masa consolidada no porosa durante un período de tiempo que no produce polimerización significativa de dicho plastificante para gelatinizar de esa manera la mezcla, y enfriar la mezcla gelatinizada antes de que dicho plastificante se polimerice significativamente para formar un material estable, almacenable a la temperatura ambiente, que puede subsiguientemente ser conformado y curado utilizando presión y temperaturas del orden de 120-200 grados centígrados. - - - - -

6.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque

382522

23 JUL 1970



dicha mezcla tiene la forma de una mezcla pastosa en la cual hay cargas dispersas uniformemente. - - - - -

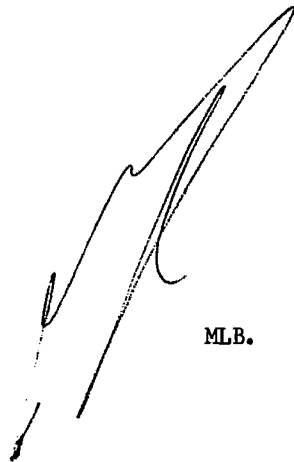
5. 7.- Método según la reivindicación 6, caracterizado porque dicho plastificante incluye una proporción de monómero aromático monovinílico líquido. - - - - -

10. 8.- Método según la reivindicación 6, caracterizado porque dichas partículas de cloruro de polivinilo están constituidas por una mezcla de partículas de cloruro de polivinilo que tiene una granulometría media de 0,05 a 30 micrones con al menos 25 por ciento, con respecto al peso de la mezcla, de partículas de cloruro de polivinilo que tienen una granulometría media mayor que 30 micrones. - - - - -

9.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho plastificante es un poliéster de un alcohol que contiene tres o más grupos hidroxilo. - - - - -

15. 10.- "METODO PARA PRODUCIR PRODUCTOS DE PLASTICO". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintinueve hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.


MLB.

BARCELONA, 23 JUL. 1970

P. A. M. CURELL SUÑOL

