

386508

386508

Cas PL-156

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>E08</u>
SUBCLASE <u>G</u>



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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA FOTOPOLIMERIZACION EN CONTINUO O DISCONTINUO DE RESINAS DE POLIESTERES INSATURADOS", a favor de la firma francesa PROGIL S.A., residente en PARIS (8ème) (Francia), 77, rue de Miromesnil.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un nuevo procedimiento para la fotopolimerización de resinas de poliésteres insaturados en forma de barnices, recubrimientos y estratificaciones o laminaciones con fibras de refuerzo.

5. La polimerización de las resinas de poliéster es bien conocida. Puede efectuarse por adición de generadores de radicales libres, peróxidos o derivados azoicos que se someten ulteriormente a un calentamiento o por adición al peróxido de aceleradores metálicos que permiten actuar en las condiciones del ambiente.



386508

La fotopolimerización de las resinas de poliésteres se practica también desde hace tiempo en presencia de un fotoiniciador añadido a la resina. Con tal se han empleado numerosos compuestos (Mac Closkey y Bond. Industrial and

5. Engineering Chemistry, Octubre 1955, páginas 2125-2128).

Se ha descrito también la fabricación de laminados de materia plástica reforzada, mediante fotopolimerización a temperatura ordinaria, bajo lámparas de irradiación ultravioleta y en presencia de un unciador, de capas estratificadas de fibras o tejidos de vidrio impregnados de resina de

10. poliésteres insaturados (J. Kaminstsky y colaboradores, Plastic technology, Junio 1961, páginas 39-46).

La reacción de polimerización o fotopolimerización se efectua en condiciones exotérmicas que requieren la eliminación continua del calor desprendido. A causa de la viscosidad y de la mala conductibilidad térmica de la resina,

15. este desprendimiento de calor no puede realizarse de manera constante y regular en los diversos métodos conocidos de polimerización puestos en práctica. De ello se derivan
20. recalentamientos más o menos localizados, perjudiciales para el producto polimerizado tanto por lo que atañe al aspecto como a la constancia de sus propiedades mecánicas y, en el caso de las estratificaciones, a la cohesión de resina/fibra de refuerzo, que incluye en la transparencia.

25. Para evitar estos inconvenientes debe procurarse

POOR
QUALITY

386508



distribuir en el tiempo el desprendimiento térmico sin que no obstante se aumente gran cosa la duración normal de la polimerización.

- La peticionaria ha podido obtener este resultado poniendo en la práctica una técnica particular de fotopolimerización que constituye el objeto de este invento. En efecto, acaba de descubrir, de manera sorprendente, que la fotopolimerización de las resinas de poliésteres insaturados, mantenidas en sumersión en un medio líquido, conduce a un polimerizado de mejor aspecto, propiedades mecánicas superiores y, en el caso de las estratificaciones o los laminados, mejor adherencia fibra/resina y gran transparencia.
- 5.
- 10.

- La sumersión de la resina en un líquido que actúe envoltura de cambio térmico permite la evacuación constante y regular de la exotermia y evita así los recalentamientos locales, perjudiciales para el conjunto de las propiedades del producto.
- 15.

- La elección del líquido está en función de las aplicaciones. Debe ser siempre transparente a las radiaciones luminosas, en las longitudes de onda convenientes para cada iniciador, y presentar densidad apropiada para permitir el mantenimiento fácil de la inmersión del producto.
- 20.

- Entre los líquidos utilizables, cabe señalar: el agua, los aceites minerales (parafina, vaselina, etc.) o vegetales de insaturación débil (estearina, palmitina, etc.).
- 25.

386508



Pueden emplearse disolventes orgánicos utilizados solos o en mezcla, elegidos juiciosamente en función de su punto de ebullición; las calorías desprendidas sirven para volatilizarios. Por ejemplo, el alcohol metílico o etílico, el

5. cloruro de metileno, el tetracloruro de carbono y el monoclorobenceno convienen particularmente bien.

Estos líquidos pueden eventualmente contener, en estado de disolución o de dispersión fina, aditivos que pueden actuar de filtros luminosos detenedores de las radiaciones

10. infrarrojas y visibles, inútiles para el proceso de fotopolimerización. Así, por ejemplo, puede añadirse a los líquidos azul de metileno o cualquier otro colorante azul.

La resina de poliéster, diluida en el monómero de recitulación, puede ponerse en contacto directo con el líquido

15. si éste no es miscible con ella; en el caso contrario, se la puede separar de él por una delgada membrana flexible o rígida, transparente para las radiaciones luminosas e inerte frente a los diversos productos en presencia. Cabe citar, por ejemplo, las membranas de poliésteres tereftálicos
20. (como el Mylar, marca registrada), de Cellophane (marca registrada), de polietileno, de caucho, etc.

Para la realización del invento puede utilizarse cualquier resina de poliésteres insaturados de tipo conocido, por ejemplo diluciones en un monómero o una mezcla de monómeros

25. etilénicos polimerizables (como el estireno, el acetato

386508



- de vinilo, un compuesto acrílico o alílico, etc.) de policondensados de diácidos o anhídridos no saturados (como el anhídrido maleico, el ácido maléico o el ácido fumárico), que pueden contener anhídridos o ácidos saturados tales como los
5. diversos ácidos ftálicos, el ácido sebácico, el ácido adípico, etc., con un diol (como el etilenglicol, el propilenglicol, el dietilenglicol, un diol clorado, etc.). El contenido de monómero polimerizable respecto a la resina puede variar de 25 a 70% en peso. Esta resina contiene la mayoría de las veces los
 10. estabilizadores clásicos, como la hidroquinona o sus éteres.

La resina de poliésteres insaturados lleva añadida una cantidad comprendida generalmente entre 0,01 y 10% de su peso y preferentemente entre 0,05 y 2%, de un fotoiniciador de polimerización. Entre los iniciadores de tipo conocido

15. cabe señalar, por ejemplo: el diacetilo, el dibenzoilo, la benzofenona o, mejor aún, la benzoina o un éter alquilado de la benzoina, como, por ejemplo, los éteres metílico, etílico, o propílico de la benzoina.

Además, no es incompatible con la técnica según

20. este invento añadir a la resina iniciadores de polimerización radicalica de tipo conocido (como el azo-bis-isobutironitrilo), en cantidad apropiada, o peróxidos orgánicos como el peróxido de benzoilo, de ciclohexanona, etc.

Las fibras de refuerzo utilizables en el caso de la

25. fabricación de estratificaciones o laminaciones pueden ser

386508



fibras de vidrio, de sisal, de carbono, las fibras monocristalinas llamadas "Wiskers", etc., que pueden presentarse en cualquiera de las formas bien conocidas en la técnica, a saber, de filamentos continuos, de tejidos, de fieltros
5. o de ésteras de fibras cortadas. El contenido de resina de la mezcla de fibra/resina se ajusta ordinariamente entre 20 y 90% y más especialmente entre 50 y 80%, en peso.

Las longitudes de onda de radiación ultravioleta utilizadas generalmente se sitúan entre 1500 y 5000 Angströms,
10. y más particulamente entre 3000 y 4000 Angströms.

Esta técnica de fotopolimerización según el invento puede ponerse en práctica según un proceso continuo o discontinuo en las diversas aplicaciones consideradas.

Los ejemplos que siguen muestran como puede llevarse a cabo el invento.
15.

EJEMPLO 1.

Se preparó una resina de poliésteres insaturados por dilución de 59 partes en peso de un policondensado de 1 mol de anhídrido ftálico y 1 mol de anhídrido maléico con
20. 2,2 moles de propilenglicol en 41 partes en peso de estireno.

La resina llevaba como estabilizador 0,01% de hidroquinona y como fotoiniciador 0,1% de éter etílico de la benzoina.

Se la utilizó para impregnar una estera de fibra de

386508



vidrio de 450 g/m^2 de manera que se obtuviera una relación ponderal de vidrio/resina de $1/3$.

La estera impregnada se colocó entre dos hojas de Mylar (marca registrada). Todo ello se depositó en una cubeta de porcelana.

5.

Se sometió el conjunto a una radiación luminosa emanada de lámparas Philips HT Q.4, de 1 kilowatio, con longitud de onda de 3600 Angströms. La distancia del objeto a la fuente luminosa era de 40 cm.

10.

Se realizaron los ensayos comparativos siguientes:

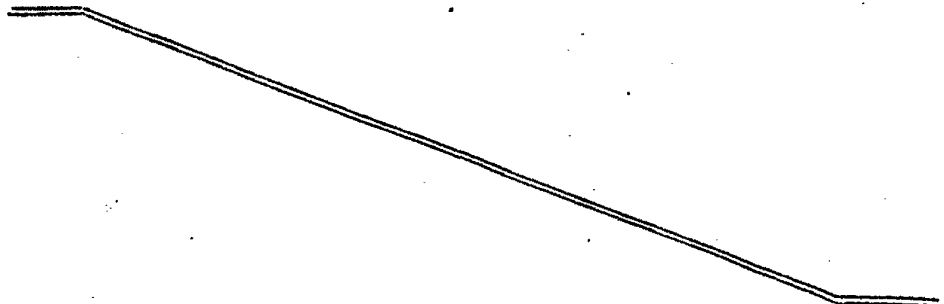
- 1) Polimerización en una cubeta de porcelana blanca vacía.
- 2) Polimerización de una cubeta de porcelana blanca llena de agua fría.
- 3) Polimerización en una cubeta de porcelana blanca llena de agua caliente a 60°C :

15.

- 4) Polimerización en una cubeta de porcelana blanca llena de una solución acuosa fría que contenía 0,1% de azul de metileno.

La tabla que sigue resume las condiciones de polimerización y los resultados obtenidos.

20.



386508



5.

	Tiempo de polimerización	Temperatura dentro de la estratificación al final de la polimerización	Aspecto de la estratificación	Resistencia a la tracción
	1 8 minutos	130°C	Fibras de vidrio blancas visibles	500 kg/cm ²
	2 11 minutos	60°C	translúcido	700 kg/cm ²
10.	3 8 minutos	68°C	translúcido	650 kg/cm ²
	4 8 minutos	70°C	translúcido	650 kg/cm ²

10.

La estratificación obtenida sin sumersión en agua presentaba fuertes tensiones, visibles con luz polarizada.

15.

Las otras tres estratificaciones no presentaban tensión.

20.

El hecho de que la primera estratificación, hecha sin sumersión en agua, presente fibras blancas visibles indica falta de cohesión de la fibra y la resina. Este defecto no aparece en las estratificaciones obtenidas con sumersión en agua. Por otra parte, estas últimas presentan propiedades mecánicas mejores. La utilización de agua caliente en lugar de agua fría permite una polimerización más rápida, aunque con ligero descenso de la resistencia a la tracción.

25.

La presencia de azul de metileno suscita un calentamiento

386508



rápido del baño de sumersión por las radiaciones absorbidas y conduce a los mismos resultados que la utilización de agua caliente.

- Este proceso de fabricación de una estratificación puede ponerse en práctica en regimen continuo o discontinuo según las técnicas tradicionales. Se puede actuar, por ejemplo, según la técnica definida por la peticionaria en su solicitud de patente francesa Nº 19.610/69, del 12 de Junio de 1969. Según ésta, se expone el conjunto de resina/fibras de vidrio a las radiaciones luminosas en dos tiempos sucesivos, de los que el primero consiste en una irradiación intensa y breve, destinada a causar gelificación rápida de la superficie, mientras que una segunda irradiación más prolongada, pero menos intensa, permite obtener el endurecimiento de la estratificación.
- 5.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 2

- Se añadió 2% de éter etílico de benzoina a la resina utilizada como materia prima en el Ejemplo 1, y el producto obtenido se depositó sobre dos placas de contrachapado en forma de capa de 0,5 mm de espesor uniforme.
- 20.

Una primera placa se sometió a las radiaciones de una lámpara Philips HT Q.4 de 1 kilowatio, situada a 40 centímetros. La polimerización se efectuó en dos minutos.

386508



Una segunda placa se mantuvo en sumersión en aceite de vaselina y se sometió a la misma intensidad luminosa durante el mismo tiempo y a la misma distancia.

5. La placa, endurecida al aire, presentaba numerosas burbujas ocluidas en el barniz y una superficie tierna, difícil de lijar en seco.

La placa endurecida bajo aceite no presentaba burbujas y tenía la superficie dura.

10. Por otra parte, a la resina de poliéster utilizada se añadió 0,01% en peso de parafina y se depositó sobre placas de contrachapado según la técnica llamada de "barniz con parafina".

15. Estas placas, fotopolimerizadas sin sumersión, presentaban superficie mate, dura y fácil de lijar; pero el barniz contenía siempre burbujas, sobre todo cuando el contrachapado era de color oscuro.

20. Reduciendo la intensidad luminosa pueden obtenerse barnices con parafina fotopolimerizados sin sumersión que no presentan burbujas ocluidas; pero la duración de la polimerización pasa entonces de 2 a 10 minutos.

EJEMPLO 3

Una copa hemisférica que sirve de molde de vidrio se moja con una solución acuosa de alcohol polivinílico,

386508



- para facilitar el desmoldeo, y luego se seca. Se tapiza esta copa con una estera de vidrio impregnada como en el Ejemplo 1 por la misma resina de poliéster, adicionada de 0,1% de éter etílico de la benzoina, según el principio conocido de moldeo por contacto. Se somete la resina de poliéster a las radiaciones de una lámpara Philips HT Q.4, de 1 kilowatio, situada a 40 centímetros. La polimerización se efectua en 8 minutos.
5. Se llena de agua una segunda copa recubierta de la misma estera impregnada de la misma resina y se la somete a la misma radiación, a igual distancia y durante el mismo tiempo.
10. Se recubre de una hoja elástica de caucho una tercera copa, también ^{mojada} con los mismos elementos. Se aplica vacio entre el caucho y la resina para obligarle a apretarse contra la estera impregnada de resina, según la técnica llamada del saco de vacio. Luego se somete el conjunto a la misma radiación, a la misma distancia y durante el mismo tiempo.
15. Una cuarta copa preparada como la tercera, recubierta de una hoja elástica idéntica pero sin aplicación de vacio, se llena de agua, lo que permite a la hoja ceñirse a la estera impregnada de resina. Luego se somete el conjunto a la misma radiación, a la misma distancia y durante el mismo tiempo.
20. Después del desmoldeo, las cuatro copas moldeadas
- 25.



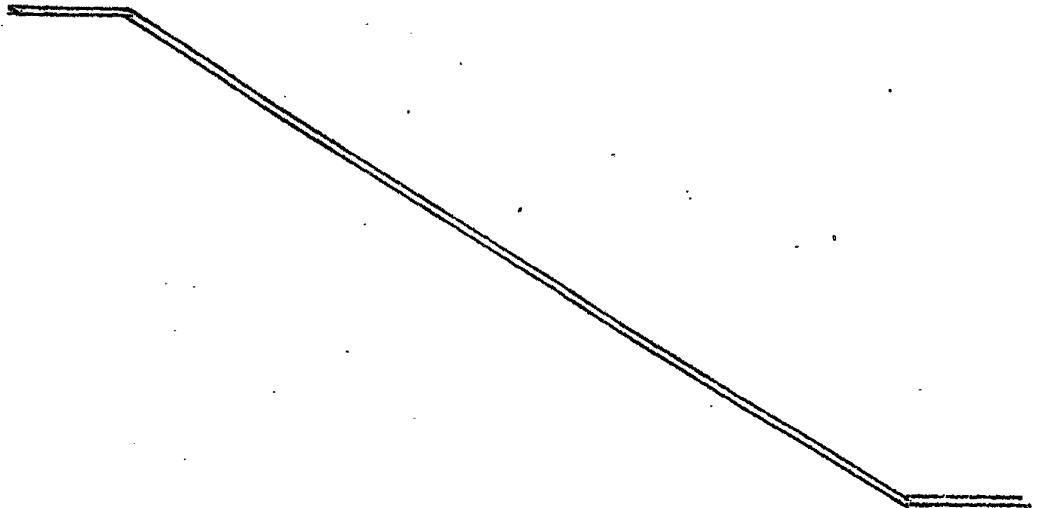
obtenidas presentaban una superficie externa de bello aspecto, que reproducía el acabado de la copa de vidrio que había servido de molde.

5. El primer moldeo presentaba un sobreespesor importante en el fondo y un adelgazamiento de la parte superior de las paredes, lo que procedía del hecho de que la resina había colado antes de la polimerización.

El segundo moldeo era de espesor regular y mejor transparencia que el primero.

10. Estos dos moldeos presentaban una superficie interna rugosa.

15. Los moldeos tercero y cuatro presentaban cada uno un aspecto interno liso y brillante; pero el efectuado en presencia de agua mostraba mejor transparencia y no dejaba aparecer fibras de vidrio blancas, lo que corresponde a buena adherencia de vidrio/resina.





386508

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente francesa nº PV 69/43 624 del 17 de Diciembre de 1969.

5. 1. Procedimiento para la fotopolimerización en continuo o discontinuo de resinas de poliésteres insaturados por exposición de dichas resinas a radiaciones luminosas en presencia de iniciadores fotosensibles, caracterizado por efectuarse la operación dentro de un medio líquido que actúa de cambiador térmico, transparente a las radiaciones y conveniente para el iniciador utilizado.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por ponerse la resina en contacto directo con el líquido cuando éste no es miscible con ella.
15. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por separarse por una membrana flexible o rígida la resina y el líquido cuando no son miscibles.
20. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que la resina de poliésteres insaturados es una dilución en un monómero etilénico polimerizable de un policondensado de diácidos o anhídridos no saturados con dioles, diácidos saturados que pueden utilizarse en parte.

MCE



386508

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que el líquido empleado puede ser agua, aceites minerales o vegetales, disolventes orgánicos tales como, por ejemplo, los alcoholes metílico o etílico, el cloruro de metileno, el tetracloruro de carbono y el monoclorobenceno.

6. Procedimiento para la foropolimerización en continuo o discontinuo de resinas/^{de}poliésteres insaturados.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 14 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

10.

Madrid, a 16 DIC. 1970

p.a.

JAME ISERN

p. p.

~~FERRUCIO F. NIETO~~

ME

POOR
QUALITY