



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
587.196	13 Junio 1975	U.S.A.

28 ABR. 1977

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B29G	

64 TITULO DE LA INVENCION

**"Mejoras en los procedimientos relativos a composiciones de moldeo"**

71 SOLICITANTE (S)

**ROHM AND HAAS COMPANY**

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

**Independence Mall West, Philadelphia, U.S.A.**

72 INVENTOR (ES)

**Leonard Harris Smiley**

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

**M. Corell Suffolk**

**U.S. Serial No. 587.196 - Casa 75-23-SPA  
EX-GB**

**POOR  
QUALITY**

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

por VEINTE años

solicitada en España a favor de ROHM AND HAAS COMPANY, de nacionalidad norteamericana, domiciliada en Independence Mall West, Philadelphia, U.S.A., por "Mejoras en los procedimientos relativos a composiciones de moldeo", con prioridad de la solicitud norteamericana 587.196 de fecha 13 Junio 1975.

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Esta invención se refiere a unas mejoras en los procedimientos relativos a la preparación y uso de composiciones de moldeo, particularmente para producir nuevos artículos moldeados espumados termoendurecidos. Los artículos moldeados termoendurecidos de resinas acrílicas, poliéstericas, viniléstericas y otras resinas termoendurecibles son bien conocidos. Una técnica para moldear artículos termoendurecidos a partir de tales resinas que se ha hecho muy popular se conoce como la técnica del SMC ("sheet molding compound", es decir, "compuesto de moldeo en lámina") en el que se añade un espesante químico a un compuesto de moldeo que comprende la resina termoendurecible junto con refuerzo fibroso y cargas en partículas y se configuran para formar láminas, usualmente denominadas SMC, que se dejan espesar
- 5.
- 10.
- 15.

- durante períodos de tiempo que oscilan entre algunas pocas horas y algunos pocos días antes de introducir el SMC en un molde. En esta técnica, la resina termoendurecible comprende tanto polímero como monómero polimerizable con el polímero en la etapa de moldeo. Para los fines de esta invención, la expresión "resina termoendurecible" significa cualquier composición resinosa capaz de formar polímero termoendurecido. Las patentes españolas del mismo solicitante 373.282, presentada el 23 Octubre 1969, y 422.163, presentada el 10 Enero 1974, son ejemplos de tales técnicas. Aunque las espumas de resinas termoplásticas y termoendurecidas, tales como poliuretanos, poliésteres, cloruros de polivinilo, polipropileno, polietileno y poliimidas, son muy bien conocidas, no se ha propuesto hasta ahora espumar resinas orgánicas en moldes de compresión. - - - - -
- 5.
  - 10.
  - 15.

Los artículos moldeados con SMC de la técnica anterior son artículos termoendurecidos rígidos que tienen muchos usos, por ejemplo como carenados de vehículos para nieve, partes delanteras y otras piezas de automóviles, carcasas de equipo de oficina, etc. Sin embargo, ha sido siempre deseable disminuir el peso de tales artículos, especialmente en la industria del automóvil en que una reducción del peso de los automóviles ahorra combustible. - - - - -

- 20.

Los inventores han hallado ahora un método por el que pueden producirse artículos espumados termoendurecidos, método que es capaz de producir artículos espumados susceptibles de ser pintados. - - - - -

- 25.

- Según la invención se provee un procedimiento para preparar artículos espumados termoendurecidos que comprende introducir en un molde una composición de moldeo que comprende de 90 a 98 partes en peso de resina orgánica termoendurecible, de 2 a 10 partes en peso de agente espumante que se descompone químicamente dentro de la gama de temperaturas de 50° a 160°C para generar gas y que no inhibe la curación completa de la resina, de 50 a 300 partes en peso de carga inorgánica en partículas y de 15 a 160 partes en peso de refuerzo fibroso, someter la composición de moldeo a elevadas temperatura y presión hasta que la composición de moldeo llene la cavidad del molde, reducir la presión del molde sin abrir la cavidad del molde y mantener la presión reducida para permitir la espumación en el molde, haciendo que la espumación se complete antes de que tenga lugar gelación en la cavidad del molde. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- Si bien, según la invención, puede utilizarse cualquier resina termoendurecible, las resinas preferidas son composiciones poliestéricas/monoméricas insaturadas, jarabes monoméricos/poliméricos acrílicos termoendurecibles y resinas vinilásticas. - - - - -
- 20.

- Las composiciones poliestéricas/monoméricas insaturadas adecuadas contienen cualesquiera de los condensados de ácidos o anhídridos polifuncionales de alcohol polihídrico. Por ejemplo, maleato-isoftalato de polipropileno, maleato de propileno, maleato-ftalato de propileno, maleato-adipato de propileno y cualquier otro poliéster conocido en la técnica,
- 25.

incluyendo sus mezclas. En la composición, el poliéster insaturado se disuelve en monómero insaturado, tal como estireno o metacrilato de metilo, y al curarse se termoendurece debido a la reticulación entre el monómero insaturado y los puntos de insaturación del poliéster. Pueden usarse composiciones de bajo perfil tales como las que se describen en la patente española 373.282 cuando se desean inferior concentración y superficie más lisa. - - - - -

10. Los jarabes poliméricos/monoméricos acrílicos termoendurecibles adecuados son por ejemplo los descritos en la patente española 422.163, por ejemplo una disolución de polímero de metacrilato de metilo en monómero de metacrilato de metilo y un monómero reticulante polietilénicamente insaturado, tal como dimetacrilato de etileno. - - - - -

15. Las resinas termoendurecibles vinilestéricas adecuadas incluyen los aductos de bisfenol A-óxido de etileno sobre los que se injertan ácido metilacrílico o acrílico y el éster resultante disuelto en estireno o metacrilato de metilo. - - - - -

20. Se utilizan de unas 90 a unas 98 partes en peso de la resina orgánica termoendurecible en la composición de moldeo preparada y utilizada según la invención. - - - - -

25. Se utilizan también en la composición de moldeo de unas 2 a unas 10 partes en peso de un agente espumante que se descompone químicamente bajo las condiciones de moldeo para generar gas a una temperatura de unos 50° a unos 160°C y

que no impide la curación completa de la resina. - - - - -

Los agentes espumantes adecuados (y sus temperaturas de descomposición en la resina) son el carbonato amónico (75°-150°C), la N,N'-dimetil-N,N'-dinitrosotereftalamida (110°-150°C) y el 2-t-butilazo-2-ciano-4-metoxi-4-metilpentano (95°-100°C) y el azobisisobutironitrilo (100°-150°C), teniendo el último la ventaja adicional de acelerar la reacción de termoendurecido. - - - - -

La cantidad más preferida de agente espumante es de unos 6% en peso basado en la resina termoendurecible y el catalizador más preferido es el perbenzoato de t-butilo, debido a que provee a la curación completa con cortos tiempos de ciclo de 90 a 180 segundos. Pueden también utilizarse mezclas de agentes espumantes. Con tal catalizador, la gelación en la prensa de la mezcla resinosa puede lograrse en un tiempo de unos 40 segundos de cierre de prensa bajo las condiciones preferidas de proceso. A fin de evitar la "desestratificación" o deslaminación del artículo moldeado, el agente espumante debe estar descompuesto por lo menos en el 80% antes de que tenga lugar la gelación; de no ser así pueden producirse grandes burbujas y la separación de las mitades superior e inferior de los artículos moldeados. - - - - -

Un ensayo de selección muy preferido, por lo que se refiere a la adecuación de los agentes espumantes, es el análisis termogravimétrico. Las medidas de análisis termogravimétrico en las mezclas de resina, catalizador y agente espumante

pumante permiten elegir el agente espumante adecuado en relación con la temperatura de la prensa y los catalizadores. Por ejemplo, a 150°C el perbenzoato de t-butilo es el catalizador preferido dado que origina un curado muy completo en menos de

- 5. tres minutos. Las temperaturas de descomposición en la resina catalizada por análisis termogravimétrico de los siguientes agentes espumantes demuestran que están fuera de la clase de los agentes espumantes útiles en la invención y, en la práctica, estos agentes espumantes no trabajan adecuadamente según la invención debido a que se presentan deslaminación u otros problemas: - - - - -
- 10.

<u>AGENTES ESPUMANTES INADECUADOS</u>	<u>TEMPERATURA DE DESCOMPOSICION (°C)</u>
N,N'-dinitrosopentametilentetramina	160-235
1,1'-azobisformamida	225-245
15. 4,4'-oxibis(hidrazuro de bencensulfonilo)	115-170
hidrazuro de bencensulfonilo	115-170
hidrazuro de toluen-4-sulfonilo	140-170
semicarbazuro de p-toluensulfonilo	235-260

- 20. Aunque los agentes espumantes adecuados deben estar casi totalmente descompuestos a la temperatura de la prensa, deben también ser razonablemente estables antes del moldeo; una temperatura mínima de descomposición para satisfacer este criterio es de 50°C. - - - - -

- 25. Otros criterios para la selección del agente espumante es que no debe impedir el curado completo de la resina;

en otras palabras, no debe proporcionar productos de descomposición, tales como azufre, que inhiben la polimerización vinílica de la resina termoendurecible en la prensa para provocar una curación incompleta y una deslaminación del artículo moldeado debido a la volatilización del monómero después de gelación. Un ejemplo de agente espumante que es inadecuado debido a que se interfiere con la curación de la resina es el 5-morfolil-1,2,3,4-tiatriazol. - - - - -

5.

La composición de moldeo se dota además de 50 a 300 partes en peso de carga inorgánica en partículas. Son adecuadas cualesquiera de las cargas bien conocidas en la técnica de moldeo de artículos termoendurecidos, por ejemplo la arcilla, los sílices, el carbonato cálcico, la alúmina, el trihidrato de alúmina y los feldespatos. - - - - -

10.

Pueden incluirse fibras, especialmente fibras de vidrio, en una cantidad de 15 a 160 partes en peso. Típicamente la fibra de vidrio tiene una longitud de 0,6 a 5,1 cm.

15.

Aunque son muy adecuadas formulaciones de moldeo en masa de compuestos y de compuestos premezclados, el método preferido en la técnica corriente es el SMC que implica la incorporación de una pequeña cantidad de un espesante químico, tal como dióxido o hidróxido de magnesio o calcio. Preferentemente, se incorporan en la composición de moldeo de unas 0,5 a unas 3 partes en peso de espesante químico y la composición de moldeo se deja espesar durante un período de por lo menos un día antes del moldeo. - - - - -

20.

25.

También pueden incorporarse en la composición de SMC pequeñas cantidades de catalizador, agente de desmoldeo y surfactante. Los catalizadores adecuados incluyen peroxeto de t-butilo, perbenzoato de t-butilo y 2,5-dimetil-2,5-di-  
5. (t-butilperoxi)hexano. Las condiciones de moldeo utilizadas en el procedimiento de la invención implican una primera aplicación de alta presión, para hacer fluir el compuesto de moldeo en la cavidad del molde, a lo que sigue la aplicación de una presión inferior substancialmente constante durante el  
10. curado de modo que se permita que tenga lugar la espumación. La temperatura de la prensa durante ambas etapas de moldeo es usualmente casi la misma; unos 130° a 160°C. El primer moldeo a presión superior se realiza preferentemente a de 4 a 10,5 millones de Newtons-m<sup>-2</sup> durante 0,1 a 10 segundos y  
15. la presión de moldeo inferior se realiza preferentemente a de 0,51 a 2,1 millones de Newtons-m<sup>-2</sup>. Es importante no abrir la cavidad del molde cuando se reduce la presión del ciclo superior al inferior. La presión reducida se mantiene durante unos 30 a 300 segundos y el conjunto de todas las condi-  
20. ciones debe ser tal que se provea que la espumación esté completa antes de que tenga lugar gelación en la cavidad del molde. - - - - -

Los artículos moldeados y espumados termoendurecidos han reducido substancialmente las densidades en comparación con los artículos moldeados termoendurecidos no espumados formados en moldes metálicos apareados análogos. Son típicas de los artículos moldeados espumados, preparados según  
25. la invención, densidades del orden de 0,8 a 1,4 g-cm<sup>-3</sup>. En el

procedimiento de la invención tiene realmente lugar la formación de vacíos de modo que los artículos son desde luego espumas en vez de los artículos emblanquecidos por curación descritos por Bradley. - - - - -

5. Los artículos producidos según esta invención son útiles en cualquier aplicación en que lo sean los artículos moldeados termoendurecidos anteriores pero serán ventajosos cuando se desee ligereza o mayor rigidez por unidad de peso, como sucede con piezas de automóviles, artículos de viaje y carcacas de máquinas. - - - - -
- 10.

En los siguientes Ejemplos ilustrativos se presentan algunas realizaciones preferidas de la invención y en dichos Ejemplos todas las partes y porcentajes lo son en peso a menos que se indique de otra forma. - - - - -

15. EJEMPLO I

Se mezclan, en el orden indicado, los siguientes ingredientes, utilizando una mezcladora Cowles: - - - - -

20. 50 partes de poliésteres que comprenden 39 partes de fumarato de propileno, 14 partes de copolímero de MMA/EA/MAA (85/13/2) como aditivo de bajo perfil y 47 partes de monómero de estireno; 3 partes de N,N'-dimetil-N,N'-dinitrosotereftalamida, 70% en peso de aceite mineral como agente espumante; 0,5 partes de perbenzoato de t-butilo como catalizador; 0,5 partes de laurilfosfato sódico como agente de des

moldeo; 44 partes de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , 0,5-1,5  $\mu\text{m}$  como carga; 6 partes de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , 6,5-9,5  $\mu\text{m}$ , como carga; 0,3 partes de  $\text{HgO}$  activado como espesante químico. - - - - -

- La viscosidad de la mezcla era de 350 poises. La
5. mezcla se trató para formar SMC utilizando una máquina Finn and Fram SMC y el SMC resultante se maduró a 23°C durante 72 horas. La cantidad de vidrio cortado, a una longitud de 2,5 cm, que se incorporó en el SMC era de 27,5% basada en el peso total de SMC. El SMC se cortó entonces a trozos de 20
10. cm por 20 cm y una pila de cuatro de estos trozos se moldeó por compresión en una prensa Wabash que tenía moldes de matriz metálicos apareados cromados. La temperatura del molde era de 150°C; la presión se mantuvo a 6,2 millones de Newtons- $\text{m}^{-2}$  durante cinco segundos, se redujo a cero sin abrir la ca
15. vidad del molde y se elevó a 1,2 millones de Newtons- $\text{m}^{-2}$  durante 175 segundos. Se obtuvo un artículo espumado rígido de una densidad de 1,25  $\text{g-cm}^{-3}$ . El mismo SMC, si se moldeaba sin espumación, tenía una densidad de 1,75  $\text{g-cm}^{-3}$ . - - - - -

EJEMPLO II

20. Se mezclan, en el orden indicado, los siguientes ingredientes: - - - - -

60 partes de una disolución de 30% de copolímero MMA/EA/MAA (93/7/2) en 50% de monómero de estireno y 20% de monómero de divinilbenceno; 3,6 partes de azobisisobutironi

25. trilo; 0,6 partes de perbenzoato de t-butilo; 0,6 partes de laurilfosfato sódico; 40 partes de caolín como carga, 3-5  $\mu\text{m}$ ;

0,6 partes de MgO activado. - - - - -

5. Se incorporaron 25 partes de hebra de vidrio cortada (0,65 cm) en la anterior mezcla por mezclado en una mezcladora Baker-Perkins de hoja en sigma. El compuesto de moldeo en masa resultante se madura durante 24 horas y entonces se moldea bajo las condiciones del Ejemplo I para dar una pieza rígida espumada con una densidad de  $1,2 \text{ g-cm}^{-3}$ . El mismo SMC, si se moldea sin espumación, tiene una densidad de  $1,6 \text{ g-cm}^{-3}$ . - - - - -

10.

EJEMPLO III

Se mezclan los siguientes ingredientes en el orden indicado: - - - - -

15. 40 partes de resina acrílica termoendurecible compuesta por 23% de poli(MMA/EA/MAA) (93/7/2), 20% de dimetacrilato de estileno y 57% de monómero MMA; 2,4 partes de agente espumante 2-t-butilazo-2-ciano-4-metoxi-4-metilpentano; 0,4 partes de perbenzoato de t-butilo como catalizador; 0,8 partes de estearato cálcico como agente de desmoldeo; 60 partes de carga de carbonato cálcico,  $2,5 \mu\text{m}$ ; 0,40 partes de espesante químico (MgO activado). - - - - -

20.

25. Se incorporan 25 partes de hebra de vidrio cortada (0,65 cm) en la mezcla, como en el Ejemplo II. El compuesto de moldeo en masa resultante se madura durante 24 horas y luego se moldea bajo las condiciones del Ejemplo I para dar una pieza rígida y espumada con una densidad de  $1,4 \text{ g-cm}^{-3}$ .

El mismo SMC, si se moldea sin espumar, tiene una densidad de  $1,8 \text{ g-cm}^{-3}$ . - - - - -

EJEMPLO IV

5. Se mezclan los siguientes ingredientes en el orden indicado, utilizando una mezcladora Cowles: - - - - -

55 partes de resina termoendurecible vinilestérica, compuesta por 38 partes de políster de bisfenol A/ácido fumarico, 46 partes de estireno y 15,6 partes de un polímero de butadieno/estireno/ácido metacrílico (34,9/64,9/0,2); 3 partes de N,N'-dimetil-N,N'-dinitrosotereftalamida como agente espumante; 0,5 partes de perbenzoato de t-butilo como catalizador; 1,0 parte de estearato cálcico como agente de desmoldeo; 45 partes de caolín como carga, 4,0  $\mu\text{m}$ ; 0,9 partes de MgO activado (Merck) como espesante químico. - - - - -

15. Se añade mecha de fibra de vidrio (27,5 partes) para la preparación de un compuesto de moldeo en lámina como en el Ejemplo I, El compuesto de moldeo en lámina se madura y se moldea como en el Ejemplo I. Se obtiene un artículo espumado rígido de una densidad de  $1,30 \text{ g-cm}^{-3}$ . El mismo SMC, 20. moldeado sin espumación, tiene una densidad de  $1,80 \text{ g-cm}^{-3}$ .

N O T A

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

REIVINDICACIONES

1.- Mejoras en los procedimientos relativos a composiciones de moldeo, más particularmente para preparar artículos espumados termoendurecidos, caracterizadas porque

5. comprenden introducir en un molde una composición de moldeo que comprende de 90 a 98 partes en peso de resina orgánica termoendurecible, de 2 a 10 partes en peso de agente espumante que se descompone químicamente dentro de la gama de temperaturas de 50° a 160°C para generar gas y que no impide la

10. curación completa de la resina, de 50 a 300 partes en peso de carga inorgánica en partículas y de 15 a 160 partes en peso de refuerzo fibroso, someter la composición de moldeo a elevadas temperatura y presión hasta que la composición de moldeo llena la cavidad del molde, reducir la presión del molde

15. sin abrir la cavidad del molde y mantener la presión reducida para permitir la espumación en el molde, haciendo que la espumación se complete antes de que tenga lugar gelación en la cavidad del molde. - - - - -

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la temperatura y la presión elevadas son respectivamente de 130° a 160°C y de 4 millones a 10,5 millones de Newtons por metro cuadrado y estas condiciones se mantienen durante de 0,1 a 10 segundos. - - - - -

3.- Mejoras según la reivindicación 1 ó 2, caracterizadas porque la presión reducida es de 0,51 millones a 2,1 millones de Newtons por metro cuadrado y se mantiene durante

de 30 a 300 segundos. - - - - -

4.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el agente espumante es carbonato amónico, N,N'-dimetil-N,N'-dinitrosotereftalamida, azobisisobutironitrilo y/o 2-t-butilazo-2-ciano-4-metilpentano. - - - - -

5.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque se incorporan de 0,5 a 3 partes en peso de espesante químico en la composición de moldeo y la composición de moldeo se deja espesar durante un período de por lo menos un día antes del moldeo. - - - - -

6.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque la composición de moldeo es compuesto de moldeo en lámina. - - - - -

7.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque la resina orgánica termoendurecible es poliéster insaturado con monómero monoetilénicamente insaturado o es monómero acrílico monoetilénicamente insaturado con polímero acrílico y monómero reticulante polietilénicamente insaturado. - - - - -

8.- Mejoras en los procedimientos del tipo general enunciado en la reivindicación 1, caracterizadas porque la composición de moldeo se prepara por incorporación conjunta de una resina orgánica termoendurecible y de una cantidad menor de un agente espumante que se descompone para generar

gas a una temperatura de unos 50° a 160°C y que no impide la curación completa de la resina. - - - - -

5. 9.- Mejoras en los procedimientos del tipo general enunciado en la reivindicación 1, caracterizadas porque la composición de moldeo se prepara por incorporación conjunta de 90 a 98 partes en peso de resina orgánica termoendurecible, de 2 a 10 partes en peso de agente espumante que se descompone dentro de la gama de temperaturas de 50° a 160°C para generar gas y que no impide la curación completa de la resina, de 50 a 300 partes en peso de carga inorgánica en partículas y de 15 a 160 partes en peso de refuerzo fibroso.
10. 10.- Mejoras según la reivindicación 8 ó 9, caracterizadas porque la composición se provee también de 0,5 a 3,0 partes en peso de espesante químico. - - - - -

15. 11.- "MEJORAS EN LOS PROCEDIMIENTOS RELATIVOS A COMPOSICIONES DE MOLDEO". - - - - -

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

MADRID 1 2 JUN. 1976

P. A. M. CURELL SUÑOL

