



ESPAÑA

ES	(11) NUMERO	(10) A 1
	(21) 451.792	
	(22) FECHA DE PRESENTACION	
	23.9.76	

**PATENTE DE INVENCION**

P.- 64.073

Δ1 451.792 771101 B32B 27/08

(50) PRIORIDADES:	(22) FECHA	(13) PAIS
(31) NUMERO	24.9.75	Francia
75/29312		

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B32B; B29D	

(7) TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN MATERIAL ESTRATIFICADO"

(71) SOLICITANTE (ES)
ALTULOR

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
5, rue du Général Foy, PARIS 8ème, Francia

(72) INVENTOR (ES)
Jean-Claude Feuch, Paul Evrard y Michel-Claude Terroy

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ

P.- 64.073

1 La presente invención se refiere a un producto complejo  
estratificado reforzado, a base de poli(metacrilato de metilo)  
y de resina poliéster, así como a su procedimiento de fabrica-  
ción.

5 La patente FR 1.152.576 se refiere ya a un procedimiento  
para fabricar materiales estratificados por soldadura entre  
una superficie de poliéster y una superficie que contiene agru-  
paciones acrílicas; para ello se ha propuesto utilizar una ca-  
pa intermedia de poliéster reforzado (materia fibrosa o tejido  
10 de silicona), empleando como agente de reticulación del poli-  
éster un monómero que contiene agrupaciones acrílicas, poner  
luego en contacto las superficies a soldar, cuando la superfi-  
cie de poliéster está aún incompletamente polimerizada, y ter-  
minar la polimerización por reticulación del poliéster, mante-  
15 niendo las dos superficies en contacto. La operación de poli-  
merización se puede hacer en caliente (en los alrededores de  
aproximadamente 70°C) o en frío (en presencia de naftenato de  
cobalto). También se conocen materiales complejos, del tipo  
antes citado, en los que se pulverizan unos disolventes apro-  
20 piados sobre la superficie acrílica, antes de poner en su lu-  
gar el poliéster.

La patente de los EE.UU. 3.832.268 describe una estruc-  
tura plástica reforzada que comprende una placa de poli(meta-  
crlato de metilo) sobre la que se proyecta una composición  
25 ternaria de poliéster insaturado-ácido metacrílico-estireno.  
El ácido metacrílico permite favorecer la adherencia. Debido  
a su composición, la resina de poliéster utilizada para fabri-  
car este artículo plástico no puede presentar propiedades de  
contracción compensada. Por tanto, la adherencia de las capas  
30 individuales de la estructura es defectuosa en numerosas apli-

1 caciones.

Todos estos materiales conocidos presentan resistencias mecánicas mejoradas; sin embargo, su fabricación es relativamente complicada, entre otras causas por el número de moldes  
5 necesario, y su cohesión es frecuentemente insuficiente para evitar el desestratificado.

La solicitante ha tratado de paliar esos inconvenientes y mejorar las propiedades y cualidades de tales materiales complejos, simplificando su fabricación; se ha propuesto en  
10 particular obtener un material complejo, a base de resina poliéster armada y/o cargada y de poli(metacrilato de metilo), que no lleva consigo la utilización de disolventes particulares.

La invención tiene igualmente por objeto un material cuya  
15 ya composición permita compensar las variaciones dimensionales susceptibles de aparecer en la fabricación, con el fin de obtener buena adherencia de los constituyentes individuales de dicho material.

El material estratificado según la invención, que comprende una placa de base de poli(metacrilato de metilo), solidaria con un poliéster armado, se caracteriza porque dicha placa de poli(metacrilato de metilo) se adhiere directamente, al menos sobre una cara, a una composición de poliéster/fibra de armadura y/o carga, siendo dicho poliéster del tipo monocom-  
20 puesto con contracción compensada, conteniendo poli(acetato de vinilo).

Una resina poliéster con contracción compensada conduce, tras la polimerización, a un fenómeno de contracción menos importante que el provocado por una resina poliéster clásica, lo  
30 que permite mejorar sensiblemente la adherencia entre el poli-

1 éster y la placa de poli(metacrilato de metilo). En el caso  
de un poliéster clásico, la contracción es de 8%; de ello re-  
sulta que no se hace ningún puenteo entre la placa de poli(me-  
tacrilato de metilo) y el poliéster, y que la adherencia es  
5 entonces nula.

Se puede utilizar cualquier tipo de poli(metacrilato de  
metilo). En efecto, la calidad de la placa de poli(metacri-  
lato de metilo) no influye sobre la adherencia de la composición  
de poliéster.

10 El poli(metacrilato de metilo) puede ser, por ejemplo,  
el fabricado y vendido bajo la denominación comercial "ALTUGLAS"  
por la solicitante. Es ventajosamente del tipo "ALTUGLAS - se-  
rie 8000", conveniente para formaciones térmicas profundas.  
El poli(metacrilato de metilo) tiene de preferencia un peso  
15 molar pequeño, del orden de 800.000, por ejemplo.

Según una característica esencial de la invención se  
utiliza como resina de poliéster una resina cuya composición  
está adaptada para compensar la contracción en el moldeo. Pa-  
ra ello, la resina poliéster contiene poli(acetato de vinilo).

20 La cantidad de poli(acetato de vinilo) contenida en el  
poliéster no es crítica. Sin embargo, en el caso de una pulve-  
rización a pistola de dicho poliéster sobre la placa de poli-  
metacrilato, se puede tropezar con un problema de viscosidad.  
Entonces, es preferible que el contenido de poli(acetato de vi-  
25 nilo) en el poliéster no pase del 10% en peso.

En una forma de realización preferida, el poliéster con-  
tiene en peso 67% de resina poliéster, 27% de estireno y 6% de  
poli(acetato de vinilo). El poliéster presenta entonces una  
contracción que no pasa del 3%. La resina poliéster propiamen-  
30 te dicha se obtiene de manera conocida, por ejemplo a partir

1 de una mezcla de monómeros que contiene anhídrido maleico, an-  
hidrido ftálico, propilenglicol y dietilenglicol.

La fibra de armadura utilizada es fibra de vidrio, por  
ejemplo cortada a una longitud comprendida entre aproximada-  
5 mente 30 y 40 mm. La fibra de vidrio puede estar igualmente en  
forma de tejido y/o de fieltro (trama y cadena, del tipo Rovings,  
por ejemplo). La fibra de vidrio está presente a razón de 0 a  
30% del peso de poliéster.

Según otra característica de la invención, el material  
10 estratificado contiene ventajosamente como carga sulfato cálcico,  
por ejemplo yeso seco, a razón de 19 a 25% del peso de  
poliéster, lo que mejora la unión de las capas.

El poliéster contiene además un catalizador y un acele-  
rador que pueden ser, respectivamente, peróxido de benzoilo y  
15 dimetilanilina; se observará respecto a esto que el peróxido  
de metiletilestona y el naftenato de cobalto se deben evitar,  
de preferencia, como catalizador y acelerador, respectivamente,  
ya que no solo no dan una polimerización suficientemente rápida  
para ser industrial, sino que, sobre todo, dan una resistencia  
20 a la tracción del orden de  $30 \text{ kg/cm}^2$ , muy inferior a la  
norma requerida.

Para fabricar este material estratificado, a la tempera-  
tura ambiente de  $25^{\circ}\text{C}$  a  $30^{\circ}\text{C}$ , se proyecta sobre la superficie  
de polimetacrilato una primera capa delgada, de 0 a 1 mm, de  
25 una composición de poliéster con su catalizador y su acelera-  
dor, se forma luego una segunda capa de 1 a 2 mm de composi-  
ción, se rueda para eliminar de esta capa cualquier burbuja de  
aire, se proyectan sucesivamente, a intervalos de tiempo com-  
prendidos entre 15 y 30 min, unas capas suplementarias de com-  
30 posición, necesarias para obtener el espesor deseado, siendo

1 rodada cuidadosamente cada capa, y se termina la operación por  
proyección de una capa de vidrio cortado, no mojado por el po-  
liéster, y se deja envejecer durante aproximadamente una sema-  
na a temperatura ambiente de aproximadamente 20°C. Así se ob-  
5 tiene un material que tiene la norma de 45 kg/cm<sup>2</sup> de resisten-  
cia a la tracción en la unión del complejo estratificado sobre  
la piel formada térmicamente en poli(metacrilato de metilo).

Se observará que en el procedimiento de la invención no  
está previsto tratar la superficie acrílica por pulverización  
10 de diversos disolventes antes de efectuar la proyección de la  
composición de poliéster/fibra de armadura. Esta ausencia de  
tratamiento es una particularidad ventajosa de la invención.

Según la invención se trabaja de preferencia en las con-  
diciones siguientes: para un peso dado de resina poliéster se  
15 utiliza aproximadamente 1,5% en peso de peróxido de benzoilo  
(catalizador), 1,2% en peso de dimetilanilina (acelerador),  
15 a 25% en peso aproximadamente de sulfato cálcico, y aproxi-  
madamente 0 a 30% en peso de fibra de vidrio, de 30 a 40 mm de  
longitud. El sulfato cálcico está ventajosamente presente a ra-  
20 zón de 20% en peso.

La aplicación de las capas de poliéster y fibras de vi-  
drio se hace por los métodos clásicos, por ejemplo por proyec-  
ción (sobre todo a pistola) o por inyección.

El material estratificado según la invención halla apli-  
25 caciones particularmente interesantes en la fabricación de ar-  
tículos moldeados tales como artículos sanitarios (lavabos,  
fregaderos, bañeras, etc..). Los artículos obtenidos presentan  
propiedades mecánicas muy elevadas. Así, la capa estratificada  
de resina armada y cargada se adhiere fuertemente al soporte  
30 de poli(metacrilato de metilo), siendo la resistencia al arran-

1 cado al menos igual a  $45 \text{ kg/cm}^2$ .

La invención se ilustra, sin limitarla en forma alguna, por los ejemplos siguientes:

EJEMPLO 1

5 Este ejemplo se refiere a una forma de llevar a la práctica el procedimiento de la invención por proyección.

Previamente se ha formado térmicamente una hoja de poli (metacrilato de metilo) del tipo Altuglas, por los medios habituales.

10 El poliéster es una resina denominada comercialmente NORSODYNE 213 FM, fabricada por la sociedad "CDF CHIMIE" (Francia). Esta resina, del tipo de monocomponente con contracción compensada, tiene las características siguientes:

a) FISICO-QUIMICAS

15 Antes de la polimerización:

Masa volumétrica en estado líquido (20°C)	1,07
Viscosidad a 25°C	3,5 - 4,5 poises
Coloración APHA	40 - 150 hazen
Reactividad SPI:	
20 - Gel	5'30 - 7'
- Polimerización	8' - 10'
- Pico exotérmico	185 - 200°C

Tras polimerización

Masa volumétrica en estado sólido (20°C)	1,10
25 Contracción volumétrica	3%
Dureza Barcol	32-34

b) MECANICAS:

Resistencia al choque (DYNSTAT-CEMP)	$2,5 \text{ kg/cm/cm}^3$
Resistencia a la flexión (DYNSTAT-CEMP)	$7,6 \text{ Kg/mm}^2$
30 Módulo de flexión (HAAKE)	$36000 \text{ kg/cm}^2$

1 Temperatura de flexión bajo carga  
(norma ASTM 648-56)

91°C.

5 Se proyecta sobre la placa de poli(metacrilato de metilo) la resina poliéster que contiene 67% de poliéster, 27% de estireno y 6% de poli(acetato de vinilo), cargada a razón de 20% de  $\text{CaSO}_4$  en relación a la resina. Luego se proyecta una mezcla de la misma resina cargada y de fibras de vidrio, y finalmente fibra de vidrio sola, para obtener un espesor total de 3,9 mm para el estratificado.

10 EJEMPLO 1-

15 Se utiliza una placa de poli(metacrilato de metilo) del tipo "Altuglas" estirado (fabricado y vendido por la sociedad Altulor), de 0,8 mm de espesor. Se proyecta sobre esta placa resina de poliéster insaturado que contiene 67% de poliéster, 27% de estireno y 6% de poli(acetato de vinilo), cargada a razón de 20% de  $\text{CaSO}_4$  en relación a la resina. Luego se proyecta una mezcla de la misma resina cargada y de fibras de vidrio, y finalmente fibra de vidrio sola, para obtener un espesor total de 3,9 mm para el estratificado.

20 Tras polimerización completa, el material estratificado posee las características expuestas en la tabla siguiente.

EJEMPLO 2-

25 La estratificación se realiza de la misma manera que en el ejemplo 1, incorporando durante la proyección dos capas de fieltro de vidrio de  $450 \text{ g/m}^2$ .

Tras polimerización completa, el material estratificado, cuyo espesor total es de 3,6 mm, posee las características expuestas en la tabla siguiente.

TABLA

Características	Norma AFNOR	Unidad	Material estratificado según la invención	
			ejemplo 1	ejemplo 2
5 Resistencia a la flexión	51001	N/mm <sup>2</sup>	154	134
Módulo de flexión	51001	N/mm <sup>2</sup>	5570	4880
Resistencia al choque Charpy 51035		J/cm <sup>3</sup>	1,8	2,0
Resistencia a la tracción	57001	N/mm <sup>2</sup>	84	79
Alargamiento a la rotura	57001	%	2,6	2,7
10 Dureza Shore D	ISO R 868	-	86	86
Absorción de agua	51002 A	mg	91	88

EJEMPLO 3-

Este ejemplo se refiere a la resistencia a los choques mecánicos y a los choques térmicos, del material estratificado según la invención.

En una placa de 3 mm de poli(metacrilato de metilo) (Altuglas 8000) con una proporción de monómero libre inferior a 1%, con 0,5% de plastificante y con 0% de lubricante, se ha aplicado según el procedimiento de la invención una capa de 0,3 mm de poliéster que contiene poli(acetato de vinilo) (NORSODYNE 213 FM), y luego capas sucesivas de este poliéster más yeso (20%) más fibra de vidrio (30%), y luego fibra de vidrio no mojada, hasta un espesor total de aproximadamente 1,2 mm de complejo poliéster/carga/vidrio. Más allá de este espesor de aproximadamente 1,2 mm, el material complejo terminado deja aparecer una "piel de naranja" o un aspecto martilleado. Se ha constatado que la aplicación de una capa previa de fieltro de 600 g/m<sup>2</sup>, o de dos capas de fieltro de 450 g/m<sup>2</sup>, evita este defecto.

30 El material acabado no depende prácticamente de la gra-

1 nulometría y contenido de agua del sulfato cálcico, y la placa - o piel - de Altuglas debe estar, a su vez, de preferencia, fría en el momento de la proyección del poliéster.

El material acabado tiene una resistencia excelente a  
5 los choques mecánicos: resiste al choque de una masa de 5 kg que cae de una altura de 1 m. La probeta se considera buena si la hoja de poli(metacrilato de metilo) no presenta fractura, y si no hay despegamiento del estratificado. Se aceptan el desestratificado en la zona del punto de impacto, y un balanceo  
10 miento del estratificado en la misma zona. Es bueno notar que un lavabo de fundición esmaltada es destruido por una masa de 1 kg que cae de 1 metro.

El material estratificado presenta igualmente una buena resistencia a los choques térmicos: se ha proyectado vapor y  
15 agua caliente a 85°C a razón de un chorro cada 30 segundos durante dos horas, en depósitos; los depósitos estaban entonces llenos, y la temperatura del agua era de 55°C; no se ha constatado despegamiento entre el Altuglas y el estratificado.

Para llevar a la práctica el procedimiento es interesante  
20 te prever un deflector de fibra para evitar una mezcla demasiado precoz del chorro de fibra y del chorro de resina, y regular los ejes de los chorros de fibra y de resina para que se monten las fibras y resina sobre la placa de Altuglas.

25

30

REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años; son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Procedimiento de fabricación de un material estratificado, caracterizado porque a la temperatura ambiente de 25 a 30°C se proyecta sobre una superficie de polimetacrilato una capa delgada, de 0 a 1 mm, de una resina poliéster con su catalizador y su acelerador, se forma luego una segunda capa de 1 a 2 mm de composición de poliéster, fibra de armadura y/o  
15 carga, se rueda para eliminar cualquier burbuja de aire de esta capa, se proyectan sucesivamente, a intervalos de tiempo comprendidos entre 15 y 30 min, capas suplementarias de la composición citada, necesarias para obtener el espesor deseado, siendo rodada cuidadosamente cada capa, se termina la opera-  
20 ción por proyección de una capa de vidrio cortado, no mojado por el poliéster, y se deja envejecer durante aproximadamente una semana a temperatura ambiente de aproximadamente 20°C.

25 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque, para un peso dado de poliéster, se utiliza aproximadamente 1,5% en peso de peróxido de benzoilo (catalizador), 1,2% en peso de dimetilanilina (acelerador), 15 a 25% en peso aproximadamente de sulfato cálcico (carga) y 0 a 30% aproximadamente, en peso, de fibra de vidrio de 30 a 40 mm de longitud.

30 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se proyecta un fieltro de 600 g/m<sup>2</sup> antes de la proyección.

1 mera capa de composición de poliéster/vidrio.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracte-  
rizada porque se proyectan dos fieltros de 450 g/m<sup>2</sup> antes de  
la primera capa de composición de poliéster/vidrio.

5 5ª.- "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN MATERIAL ESTRA-  
TIFICADO".

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

Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por  
10 una sola cara.

Madrid, 19. OCT. 1976

P.A.

15 **Fernando de Elzaburu**  
Por Poder.

20

25

30

J.B.R.