



ES	(11) NUMERO	A 1
	(21) 452.455	
(22) FECHA DE PRESENTACION		

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
42737/75	17.10.75	INGLATERRA

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G	

(64) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN ARTICULO MOLDEADO PROVISTO DE UNA CAPA DE RESINA DE POLIESTER.

(71) SOLICITANTE (S)

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Imperial Chemical House, Millbank, Londres SW1P 3JF, Inglaterra

(72) INVENTOR (ES)

CYRIL JOHN EALDING., KEITH EDWIN BREALEY

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

Esta invención se relaciona con un procedimiento para la producción de artículos moldeados que comprenden una capa de una resina de poliéster insaturado.

5 Ya se conocen artículos moldeados producidos a partir de resinas de poliéster insaturado. Dichos artículos se refuerzan frecuentemente con cargas particuladas o aditivos fibrosos, tales como rovings de vidrio, denominándose con frecuencia los artículos reforzados con rovings de vidrio poliéster reforzado con vidrio (grp). Los artículos moldeados de poliéster
10 reforzado con vidrio se preparan normalmente aplicando una mezcla de rovings de vidrio y una resina de poliéster insaturado, junto con un catalizador de curado para la resina, a un molde y se deja o se provoca el curado de la resina. Antes de aplicar la capa cargada con vidrio, se puede aplicar una capa de resina sin
15 reforzar o capa de gel, la cual puede estar sin embargo pigmentada, para proporcionar una superficie decorativa al artículo moldeado.

Existe un riesgo, particularmente en los artículos que no incluyen una capa de gel, que algunos de los extremos de los rovings de vidrio puedan exponerse en la superficie
20 del artículo moldeado proporcionando con ello unos canales para la humedad y penetración de agua en la masa del artículo de moldeo, con la consecuente hidrólisis y rotura de la resina de poliéster. La entrada de humedad, seguida por condiciones de congelación, se puede traducir también en daños al artículo.
25

Esta invención se relaciona con artículos moldeados producidos a partir de resinas de poliéster insaturado, que están proporcionados con al menos una capa de superficie de un material termoplástico sintético.

Según la presente invención, un procedimiento para la producción del artículo moldeado comprende aglutinar una capa de una resina de poliéster insaturado curable a la capa adhesiva polimérica de un material compuesto en película que comprende una capa de un material termoplástico sintético y una capa adhesiva polimérica.

La invención se relaciona también con un artículo moldeado que comprende una capa de una resina de poliéster insaturado curada y una capa de un material compuesto de película termoplástica sintética aglutinada a por lo menos una de las superficies del mismo, comprendiendo el material compuesto de película una capa de material termoplástico sintético y una capa adhesiva polimérica y estando aglutinada la capa de resina de poliéster insaturado a la capa adhesiva del material compuesto de película.

Los artículos moldeados producidos según esta invención pueden proporcionarse, según sea adecuado, con una superficie formada a partir del material compuesto de película, en una o ambas caras.

La naturaleza y química de las resinas de poliéster insaturado curables no forman parte de ésta invención. Las resinas ya son bien conocidas en la técnica. Los agentes para iniciar y/o catalizar la operación de curado y las condiciones del curado, son también conocidas. Una descripción de resinas, agentes y condiciones adecuadas para el curado, se ofrece en 'Polyester' - Volumen 2, Unsaturated Polyesters and Polyester Plasticiser, Parkyn, Lamb y Clifton, Iliffe 1967.

La capa de material termoplástico sintético puede comprender cualquier material apropiado, por ejemplo poli-
amidas, polímeros y copolímeros de cloruro de vinilo, policarbo-

5 natos, polímeros y copolímeros de olefinas tal como polipropileno, polisulfonas y poliésteres lineales, formadores de películas y fibras, altamente poliméricos, de ácidos carboxílicos aromáticos dibásicos y alcoholes dihidricos. Los poliésteres lineales adecuados se pueden obtener condensando uno o más ácidos dicarboxílicos o sus diésteres de alquilo inferior, por ejemplo ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido 2,5-, 2,6- y 2,7-naftaleno dicarboxílico, ácido succínico, ácido sebá-
10 cico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido difenildicarboxílico y ácido hexahidrotereftálico o bis-p-carboxilfenoxietano, opcionalmente con un ácido monocarboxílico, tal como ácido piválico, con uno o más alquilenglicoles, por ejemplo etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol y 1,4-ciclohexanodimetanol. El poliéster lineal preferido es tereftalato
15 de polietileno. Si se desea, pueden incluirse aditivos conocidos en el material termoplástico. Aditivos adecuados incluyen tintes y pigmentos y materiales absorbedores de luz ultravioleta que proporcionan protección contra la degradación en las aplicaciones al exterior. La superficie expuesta de la capa termoplástica puede imprimirse y/o metalizarse con un diseño de-
20 corativo.

Quando los artículos moldeados se producen en forma de láminas, el material compuesto de película, de la superficie, puede tener la forma de una película auto-soportante de la cual la capa de material termoplástico sintético puede
25 opcionalmente estar orientada biaxialmente y fijada termicamente, o de una capa que comprende una película biaxialmente orientada y fijada termicamente de tereftalato de polietileno. Las películas de tereftalato de polietileno se estiran normalmente
30 en direcciones mutuamente perpendiculares para impartir una

orientación molecular, y se estabilizan dimensionalmente mediante fijación térmica, por ejemplo como se describe en la patente británica nº 838.708. Se puede emplear un proceso similar para orientar la capa de material termoplástico sintético cuando la
5 misma comprende un poliéster lineal.

En los artículos moldeados en forma de láminas, que han de ser utilizados para un revestimiento exterior de edificios, por ejemplo como un material de tejado sustancialmente transparente, la superficie de la capa termoplástica
10 puede revestirse con una capa metálica muy delgada al objeto de un control solar.

Se puede producir un artículo perfilado conformando el artículo después de la unificación de la capa de resina de poliéster insaturado con el material compuesto de película,
15 pero antes del curado o después de curar parcialmente la resina de poliéster insaturado, efectuándose o completándose el curado después de haberse llevado a cabo dicho conformado.

La invención se relaciona también con artículos moldeados conformados en configuraciones distintas a láminas planas. Así, el material compuesto de película de superficie
20 puede moldearse, por ejemplo, mediante moldeo en vacío o por soplado o mediante moldeo por inyección para producir un artículo conformado antes de la aplicación de la capa de resina de poliéster curable. Las películas de tereftalato de polietileno
25 amorfo pueden conformarse mediante técnicas de vacío para utilizarse según este aspecto de la invención.

La capa de material termoplástico sintético puede ser de cualquier espesor adecuado, generalmente de hasta 175 micras aproximadamente. Por ejemplo, dicha capa se puede

formar a partir de una película orientada de tereftalato de polietileno con un espesor aproximado de 12 micras.

La capa adhesiva polimérica deberá ser adherente tanto a la capa de material termoplástico sintético como a la resina de poliéster insaturado aplicada, al objeto de facilitar la aglutinación entre ellas. Según una forma de realización preferida de la invención, el material compuesto de película comprende una capa de tereftalato de polietileno y una capa adhesiva que comprende un copoliéster lineal. Los adhesivos de copoliéster adecuados comprenden copoliésteres de tereftalato de etileno con isoftalato de etileno con 1 ó más alquilenglicoles tal como etilenglicol, especialmente copoliésteres de 65 a 95 moles % de tereftalato de etileno y 35 a 5 moles % de isoftalato de etileno con etilenglicol. Un copoliéster particularmente adecuado es el formado por 80 moles % de tereftalato de etileno y 20 moles % de isoftalato de etileno con etilenglicol. Para la producción de la capa adhesiva se pueden utilizar copoliésteres derivados de ácido tereftálico y otros ácidos carboxílicos aromáticos dibásicos, por ejemplo ácido azelaico y ácido sebácico. Cuando se utilizan los materiales compuestos de película, a base de las capas adhesivas de copoliéster, los mismos se pueden producir mediante aplicación de la capa de copoliéster a una película orientada y fijada térmicamente de tereftalato de polietileno o, por otra parte, el material compuesto se puede producir mediante coextrusión y ulterior estirado para orientar la capa de tereftalato de polietileno y fijarla térmicamente. Alternativamente, el material compuesto de película se puede producir colando la capa adhesiva polimérica sobre la capa del material termoplástico sintético.

Otras capas adhesivas poliméricas pueden com-

prender:

5

10

15

20

25

30

- a) Copolímeros de ésteres de alquilo inferior de ácido acrílico y/o ácido metacrílico en donde el grupo alquilo contiene de 1 a 6 átomos de carbono, especialmente copolímeros derivados de acrilato de etilo y metacrilato de metilo opcionalmente junto con uno o más comonómeros tales como acrilamida o metacrilamida sustituida o insustituida; un copolímero eficaz comprende acrilato de etilo, metacrilato de metilo y metacrilamida, preferiblemente en las proporciones de 45, 50 y 5% en peso respectivamente. Dichos copolímeros se reticulan preferiblemente con un agente de reticulación tal como un producto de condensación de melamina-formaldehído, alcoxilado;
- b) Copolímeros de cloruro de vinilideno con otros monómeros copolimerizables tal como acrilonitrilo, por ejemplo un copolímero de cloruro de vinilideno y acrilonitrilo en las proporciones de 88 y 12 % en peso respectivamente;
- c) Poliésteres y copoliésteres de 1 ó más ácidos carboxílicos aromáticos dibásicos con 1 ó más alcoholes dihidricos, por ejemplo un poliéster de bajo peso molecular derivado de ácido isoftálico y dietilenglicol el cual puede aplicarse como una solución acuosa a la capa termoplástica sintética. Dichos poliésteres y copoliésteres pueden modificarse opcionalmente por adición de agentes reticulantes tal como un pro-

ducto de condensación, alcoxilado de melamina-formaldehído;

d) Titanato de trietanolamina y titanato de trimetilamina.

5 . Los materiales compuestos de película que comprenden dichas capas adhesivas copoliméricas, se pueden producir por cualquier proceso conocido en la técnica, por ejemplo aplicando la capa como una solución o dispersión acuosa o como una solución en un disolvente orgánico, a la capa del material termoplástico sintético.

10

La resina de poliéster insaturado curable puede contener cargas particuladas finamente divididas y/o refuerzos fibrosos, tal como fibra de vidrio. También pueden incluirse, si así se desea, pigmentos. Por otra parte es posible, cuando la capa de resina contiene una carga y/o refuerzo y el artículo moldeado está encarado sobre una de las caras solamente con una capa de material termoplástico sintético, proporcionar a la cara expuesta de la resina de poliéster insaturado con una capa de gel de resina que puede estar pigmentada con fines decorativos.

15

20

Los artículos moldeados según ésta invención pueden producirse mediante un proceso discontinuo o continuo.

La producción mediante un proceso discontinuo puede conseguirse, por ejemplo, colocando un material compuesto de película, tal como una película de tereftalato de polietileno proporcionada con una capa adhesiva de copoliéster, en un molde adecuado, de modo que la capa adhesiva esté alejada de la superficie del molde. Sobre la capa adhesiva se aplica entonces una capa de resina de poliéster insaturado reforzada con vidrio,

25

que contiene, si se desea, un agente de curado adecuado, y a continuación se cura.

Según un proceso continuo para la producción de laminados según esta invención, una capa de una resina de poliéster insaturado curable, conteniendo refuerzo de fibra de vidrio, puede colarse continuamente sobre la superficie de una tela en movimiento de una película biaxialmente orientada y fijada térmicamente de tereftalato de polietileno que tiene una superficie sin tratar y que es operativa al objeto de su liberación del molde. A continuación se puede aplicar a la resina colada, un material compuesto de película que comprende una capa biaxialmente orientada y fijada térmicamente de tereftalato de polietileno y una capa adhesiva de un copoliéster, por ejemplo de 80 moles % de tereftalato de etileno y 20 moles % de isoftalato de etileno, siendo colocada la capa de copoliéster en contacto con la resina colada. La resina colada se deja curar y la película de desprendimiento del molde de tereftalato de polietileno se separa de la lámina en virtud de las propiedades de desprendimiento inherentes de la superficie de tela.

La capa de encarado de material termoplástico sintético, empleada según esta invención, proporciona una protección superficial a la capa de resina de poliéster insaturado. Cuando se incluyen materiales de refuerzo en la resina de poliéster insaturado, la capa de encarado protege a los mismos de exponerse en la superficie del artículo y por lo tanto se evita el riesgo de penetración de humedad en el artículo moldeado a través del material de refuerzo. Los artículos moldeados pueden usarse por lo tanto en contacto con humedad y agua sin que se produzcan riesgos de daños por penetración de humedad y agua, por ejemplo como revestimientos para edificios. La capa de en-

carado del material termoplástico sintético puede contener, si se desea, estabilizadores para la protección contra la degradación por luz ultravioleta, especialmente cuando los artículos moldeados están proyectados para utilizarse al exterior.

5 Según una forma de realización preferida de la invención, se produce un artículo moldeado en forma de una lámina perfilada en una forma apropiada para el revestimiento de edificios. Una lámina perfilada particularmente adecuada tiene una sección transversal ondulada y puede encararse sobre una o
10 ambas superficies con un material compuesto de película. Dicha lámina perfilada puede producirse unificando la resina de poliéster insaturado curable y el material o materiales compuestos de película, curando parcialmente la resina y conformando o
15 perfilando entonces la lámina haciendola pasar sobre un conformador adecuadamente configurado antes de completarse el curado de la resina insaturada.

La invención se ilustra adicionalmente por los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

20 Una lámina de película de tereftalato de polietileno de 50 micras de espesor, orientada y fijada termicamente, que se encuentra en el comercio con el nombre 'Melinex' tipo S₂ se situa como material de desprendimiento del molde sobre una lámina soporte de cristal.

25 Se prepara una composición de resina de poliéster insaturado curable de la siguiente formulación (indicándose las partes en peso):

- Una resina modificada de estireno clara conforme a BS 3532:1962 (tipo A) que es disponible en el comercio como 'Crystic' 191E (Scott Bader) 100 partes
- 5 Acelerador del curado disponible en el comercio como 'Novadel' NL 49/ST 2 partes
- Una solución al 50 % en peso de catalizador de peróxido de metilcetona 2 partes

10 Aproximadamente la mitad de la formulación de resina es colada sobre el material de desprendimiento de molde 'Melinex' tipo S. Se colocan rovings de fibra de vidrio sobre la resina y se cuele el resto de la resina sobre los rovings. La resina se distribuye homogéneamente aplicando presión mediante un rodillo.

15 Una lámina de encarado de una película que comprende una capa orientada y fijada térmicamente de tereftalato de polietileno y una capa de copoliéster de 80 moles % de tereftalato de etileno y 20 moles % de isoftalato de etileno, que se había producido mediante un proceso de coextrusión, se coloca sobre la capa de resina reforzada con vidrio, estando la capa de copoliéster del material compuesto en contacto con la capa de resina. Finalmente se coloca una lámina de vidrio sobre el material compuesto de película para mantener entre sí al conjunto, durante el curado.

20

25 El curado se efectúa en un horno calentado a 120°C durante 45 minutos.

Después de enfriar el conjunto curado, se elimina fácilmente el material de desprendimiento 'Melinex' tipo S de la lámina curada, pero la capa de copoliéster del material com-

puesto de película permanece firmemente aglutinada a la capa de resina curada y no es afectada por la ebullición en agua durante 30 minutos.

EJEMPLOS 2 A 6

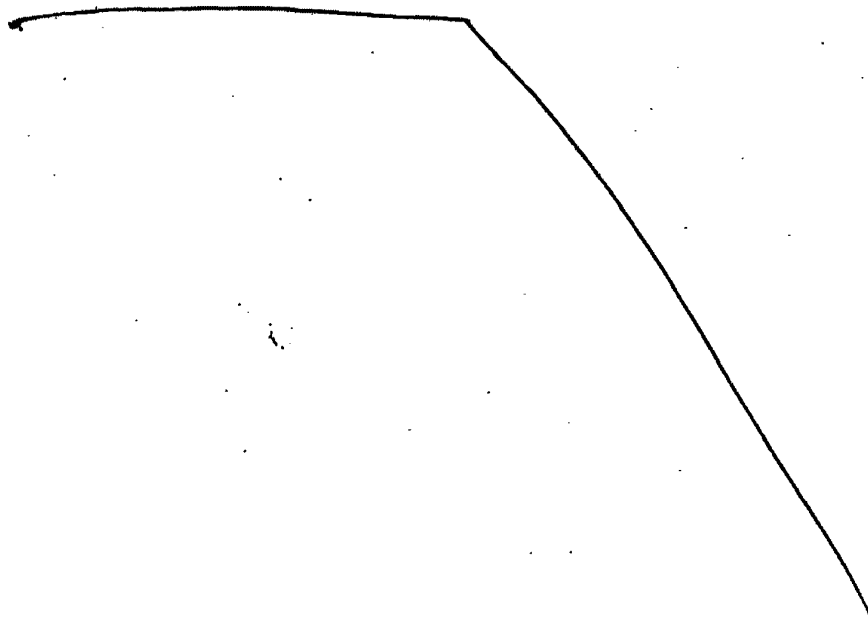
5 La composición de resina de poliéster insaturado curable, especificada en el ejemplo 1, se aplica a las capas adhesivas de muestras de películas de tereftalato de polietileno de 50 micras de espesor, revestidas con adhesivos, orientadas y fijadas termicamente, y se curan mediante el procedimiento
10 descrito en el ejemplo 1. Las capas adhesivas utilizadas son las siguientes:

Ejemplo	Capa adhesiva
2	Un copolímero derivado de 45/50/5 % en peso respectivamente de acrilato de etilo/metacrilato de metilo/metacrilamida y reticulado mediante un producto de condensación, alcoxilado, de melamina-formaldehido.
3	Una mezcla 2:1 en peso de sólidos de 'Eastman Binder' DFB y "Eastman Size". ("Eastman Size" es una solución acuosa disponible en el comercio de un poliéster de bajo peso molecular que se cree consiste en un poliéster de dietilenglicol y ácido isoftálico y "Eastman Binder" DFB es un material disponible en el comercio que consiste, según se cree, en el mismo poliéster que "Eastman Size" junto con aproximadamente 10 % en peso de sólidos de un condensado de melamina-formaldehido metoxi-modificado).
4	"Eastman Binder" DFB.
5	Un copolímero acrílico que se encuentra disponible en el comercio como "Glascol" R1196 el cual

Ejemplo	Capa adhesiva
5 Cont.	se cre contiene grupos hidroxilo y carboxilo libres).
6	Titanato de trietanolamina.

5 En cada ejemplo, la película de tereftalato de polietileno se aglutina firmemente a la capa de resina curada mediante la capa adhesiva y no puede separarse del adhesivo. La adhesión permanece sin afectar por ebullición en agua durante 30 minutos.

10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la producción de un artículo moldeado, provisto de una capa de resina de poliéster, caracterizado porque comprende aglutinar una capa de una resina de poliéster insaturado curable a la capa adhesiva polimérica de un material compuesto en forma de película que comprende una capa de un material termoplástico sintético y una capa adhesiva polimérica.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la capa de material termoplástico sintético del material compuesto en película comprende una película biaxialmente orientada y fijada termicamente de tereftalato de polietileno.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la capa adhesiva polimérica del material compuesto en forma de película comprende un copoliéster lineal.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el copoliéster lineal comprende un copoliéster de tereftalato de etileno e isoftalato de etileno.

20 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el copoliéster comprende de 65 a 95 moles % de tereftalato de etileno y de 35 a 5 moles % de isoftalato de etileno.

25 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el copoliéster comprende un copoliéster de 80 moles % de tereftalato de etileno y 20 moles % de isoftalato de etileno.

30 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, caracterizado porque el material compuesto en forma de película se produce mediante coextrusión de una capa

adhesiva de copoliéster con una capa de tereftalato de polietileno y se estira para orientar la capa de tereftalato de polietileno y se fija termicamente.

5 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la capa de resina de poliéster insaturado contiene cargas particuladas finamente divididas y/o refuerzos fibrosos.

10 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8, caracterizado porque se produce un artículo moldeado en forma de un laminado aplicando un material compuesto en forma de película que comprende una capa biaxialmente orientada y fijada termicamente de tereftalato de polietileno y una capa adhesiva de copoliéster, a una capa en movimiento continuo de resina de poliéster insaturado curable.

15 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la capa de resina de poliéster insaturado curable se cuele continuamente sobre una cinta en movimiento de película y el material compuesto en forma de película se aplica a la capa colada de resina de poliéster insaturado.

20 11.- Procedimiento para la producción de un artículo moldeado, provisto de una capa de resina de poliéster, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 31 OCT. 1977

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. M. GOMEZ AGEBO Y POMBO
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

