



19	ES	11	NUMERO	453638	10	A 1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	25 NOV 1976		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO	8-12-1975		EE.UU.
		638.701			

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

54 TITULO DE LA INVENCION

Procedimiento mejorado para la preparación de compuestos de moldeo de poliéster.

71 SOLICITANTE (S)

THE BUDD COMPANY. (corporación del Estado de Pensilvania, EE.UU.).

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

TROY, MICHIGAN 48084 (EE.UU.) 356 Executive Drive.

72 INVENTOR (ES)

1.- Joseph Norman EPEL. (nac. de EE.UU.).
2.- Vinod Chandulal SHAH. (nac. indio).
3.- Kenneth Alfred ISELER. (nac. de EE.UU.).

73 TITULAR (ES)

THE BUDD COMPANY. (corporación del Estado de Pensilvania, EE.UU.).

74 REPRESENTANTE

D. CARLOS ROEB UNGEHEUER.

453638



-1-

1 El presente invento se relaciona con la preparación
de composiciones o compuestos de moldeo de poliéster in-
saturado madurado, en que la resina de poliéster insatu-
5 rado tiene presentes, tantos grupos terminales hidroxilos,
como carboxilos, comprendiendo un doble sistema espesador
de óxidos e hidróxidos metálicos de calcio de magnesio y
un poliisocianato, reduciéndose su índice de viscosidad,
es decir la disminución de la viscosidad con aumento de
10 temperatura, si se compara con la misma matriz de políes-
ter espesada con óxidos o hidróxidos de calcio o magnesio
sólos y que posee gran ventaja, cuando se compara con la
misma matriz de poliéster espesada con poliisocianato so-
lo. En efecto, las propiedades deseables, tales con índice
15 de viscosidad, manejabilidad y lento aumento inicial de
viscosidad, alcanzadas en cualquier matriz de poliéster
particular del invento, no son alcanzables en tanto es
conocido, con el mismo poliéster insaturado, utilizando,
bien sea óxido o hidróxido o poliisocianato solo. A con-
20 tinuación el término de poliisocianato se referirá a dii-
socianato, triisocianato o de más alta funcionalidad.

El rápido crecimiento de compuestos de moldeo, hechos
de resinas de poliéster insaturado, se ha debido en gran
25 parte, al desarrollo de sistemas espesables utilizando
óxido o hidróxido metálico. Este desarrollo, primeramente
descrito por Fisk en la patente de EE.UU. nº. 2.628.209,
consistía en añadir un óxido o hidróxido metálico a una
resina de poliéster insaturado. Cantidades de tales agen-
30 tes espesadores de óxido o hidróxidos metálico entre 100

1 y 200 por ciento, basado en el importe estequiométrico re-
querido para reacción completa con todos los grupos de car-
boxilo de poliéster insaturado, son hoy convencionales. Es-
to permitía al compositor preparar compuestos de moldeo a
5 granel (BNC) cuya viscosidad inicial era baja, con el fin
de reducir al mínimo la degradación de cristal en el mez-
clador de doble brazo durante la adición de cristal. Después
de adición de agente reforzador, principalmente cristal mo-
lido, el aumento de viscosidad ocurre durante la maduración,
10 principalmente durante 24 horas o 62 horas, o más prolon-
gadamente y en aquel punto, el compuesto de moldeo tenía,
a temperatura ambiente, una consistencia firme pastosa, que
era manipulable sin humedecer las manos del operador y te-
15 nía suficiente viscosidad para empujar el cristal a través
del molde. El desarrollo de tales sistemas espesadores tambi-
én permitió el desarrollo de compuestos de moldeo de lámi-
na (SMC) en que un sistema de resina rellena o no rellena,
con viscosidades en el alcance de 600 a 50.000 cen-
20 tipoisés podía impregnar, bien sea una estera de cristal o
el cristal molido en forma de estera y formar una lámina
consistente en matriz de resina intermixta y cristal. Este
material entonces podía ser madurado subsiguientemente, bien
25 sea a temperaturas ambientes o a temperaturas ligeramente
superiores para conseguir viscosidades a temperatura ambi-
ente de la matriz SMC aproximadamente entre diez y cien
millones de centipoises. El material en esta forma era ma-
nipulable, podía hendirse, cortarse, enrollarse o formarse y
30 podía añadirse al molde y tenía suficiente viscosidad para



1 empujar el cristal por delante del mismo con la matriz de resina.

Sin embargo, los compuestos de moldeo de BMC hechos sin el uso de agentes espesadores, pero usando elevados re-
5 llenadores de superficie (tales como amianto) que incrementan grandemente la viscosidad de la resina, presentan diferentes características de flujo respecto a los compuestos, cuya viscosidad inicial es baja y que se espesan por me-
10 dios del uso del óxido o hidróxido metálico. La diferencia en el flujo de estos dos tipos de compuestos, nunca se ha comprendido fácilmente. Un examen de la viscosidad a temperaturas elevadas de compuestos de moldeo, establecidos con altas cargas de arcilla o cargas de carbonato de arcilla'-
15 amianto, en comparación con compuestos hechos con carbonato, que subsiguientemente habían sido espesados con óxidos o hidróxidos metálicos,- indica que los compuestos así espesados, experimentan radicales descensos de viscosidad con
20 temperaturas crecientes, mientras que los compuestos que son espesados principalmente a través del uso de altos re- llenadores de superficie, presentan un descenso mucho menor de viscosidad.

El fabricante de composiciones de moldeo de SMC requiere
25 de baja viscosidad inicial de la matriz SMC para hulectar adecuadamente la salida del cristal; al confeccionar los compuestos BMC de alta calidad también se desean bajas viscosidades en el mezclador durante la adición del cristal. Por lo tanto, la viscosidad no debería subir demasiado rá-
30 pidamente en el periodo inicial, sino que se requiere alta

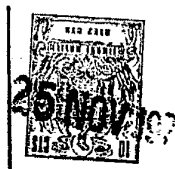


1 viscosidad antes de moldear para distribuir el cristal uni-
formemente a través de la parte, que se está moldeando. El
interés no sólo reside en alta viscosidad a temperatura am-
biente, sino mínima disminución en viscosidad a temperatura
5 de moldeo.

Resultó rápidamente evidente, que sistemas espesados
con $Mg(OH)_2$, MgO , CaO y $Ca(OH)_2$ todos poseían una simi-
lar dependencia de la temperatura. Por ejemplo, un compues-
to, que tenía una viscosidad madurada inicial a temperatu-
10 ra ambiente de cincuenta millones de centipoises podía
caer a viscosidades del orden de doscientos mil a cuatro-
cientos mil centipoises a temperaturas de moldeo, indican-
do una disminución de viscosidad superior a 100 veces.

15 Otros métodos para espesar sistemas de poliéster fueron
investigados correspondientemente, incluyendo el uso de
poliisocianato como único agente espesador. Sin embargo, el
uso de poliisocianato como único agente espesador no es
satisfactorio por las siguientes razones:

20 A. El isocianato reacciona rápidamente con grupos de
hidroxilo terminales, pero lentamente con grupos de carboxi-
lo con evolución de CO_2 . La mayoría de las resinas de po-
liéster insaturado comerciales tienen grupos terminales
25 mixtos, tanto de hidroxilo, como de carboxilo. La inclusión
de gas formado por reacción de grupos carboxilo e isocia-
nato da por resultado la producción de compuestos de mol-
deco semejantes al queso, que son difíciles de manipular
y producen propiedades de superficie indeseables en el
30 producto moldeado final.



1 B. Resinas de poliéster insaturado con solo grupos
terminales hidroxilo o principalmente grupos terminales
hidroxilo(según se describe por McGranaghan, según la pa-
tente de EE.UU.3.824.201) son costosas de preparar, no es-
5 tán generalmente disponibles y requieren grandes cantida-
des de costosos poliisocianatos para conseguir una matriz
manejable libre de pegajosidad.El aumento inicial de vis-
cosidad es extremadamente rápido causando problemas de sa-
lida de humectación de cristal.

10 C. Resinas de poliéster insaturado con proporciones
aproximadamente equivalentes de hidroxilo a carboxilo no
pueden expresarse solamente con poliisocianatos para pro-
ducir compuestos de moldeo deseables.A elevados niveles
de poliisocianato las proporciones de reacción son altas
15 y se libera suficiente CO₂ para formar una matriz desme-
nuzada. A niveles de poliisocianato necesarios para rea-
ccionar sólo con los grupos terminales hidroxilo, se ob-
tiene una matriz pegajosa, no manejable.

20 Ahora se ha hallado que sólo por medio del uso de un
sistema espesador mixto,comprendiendo óxido o hidróxido de
calcio o magnesio y poliisocianato,puede obtenerse una ma-
triz manejable,libre de pegajosidad con un buen índice de
viscosidad.El problema de generación de CO₂ de la reacción
25 de poliisocianato con grupos carboxilos terminales se re-
duce al minimo y, utilizando menos de las cantidades es-
tequiométricas de óxidos e hidróxidos metálicos en combi-
nación con poliisocianato, se obtiene un espesamiento con-
trolado reproducible de resinas de poliéster insaturado
30 normalizadas,comercialmente disponibles.



25 NOV 1974

-6-

1 Los intentos de los inventores para emplear 100 por
ciento de los importes estequiométricos de óxidos metálicos
necesarios para reaccionar con todos los grupos carboxilos
conjuntamente con una pequeña cantidad de poliisocianato ne
5 produjeron ninguna mejora sustancial en comparación con los
resultados insatisfactorios, obtenidos usando el óxido o hi-
dróxido metálico sólo. Sin embargo, cuando se empleó óxido o
hidróxido metálico y poliisocianato en la forma de un do-
10 ble sistema espesador en cantidades de poliisocianato su-
ficiente para reaccionar por lo menos con 30 por ciento de
los grupos hidroxilos, pero no más de 105 por ciento, pre-
ferentemente no más de 95 por ciento de los grupos hidró-
xilos presentes y en una cantidad de óxido o hidróxido me-
15 tálico suficiente para reaccionar por lo menos con 30 por
ciento de los grupos carboxilos, pero no más de 75 por
ciento de los grupos carboxilo presentes, se encontró que
el índice de viscosidad era mejorado notablemente e inclu-
so desde el principio más allá de lo obtenible con cual-
20 quier cantidad de los espesadores individuales sólo, mien-
tras que mantenía todavía las deseables características
de la buena humectación de salida de la fibra.

25 Los compuestos de moldeo, hechos con el sistema es-
pesador doble, según el invento, producen partes moldeadas
con menores oquedades, hoyos y grietas de línea de flujo
en adición a mejor distribución de cristal con resultantes
propiedades físicas superiores. Más allá de los alcances
mencionados no parece existir ninguna ventaja de propieda-
30 des de la composición de moldeo o de los productos moldea-



1 dos del invento y por encima de tantos por ciento más al-
tos empleados, naturalmente existen decididos inconvenien-
tes económicos. El presente invento preferentemente no em-
5 plea cantidades mayores de 95 por ciento del importe este-
quimétrico de poliisocianato, aunque en algunos casos pue-
de emplearse tanto como 105 por ciento de la cantidad es-
tequiométrica, junto con proporciones relativamente altas
de óxido o hidróxido metálico, con retención de las venta-
10 jas del invento, puesto que el óxido o hidróxido metálico
reduce el efecto espumante, mejora la manejabilidad y vence
la necesidad de mayores cantidades de poliisocianato, debi-
do a una reacción competitiva con los grupos carboxilos
presentes. Además, de acuerdo con el presente invento, la
15 cantidad de óxido o hidróxido metálico, como agente espe-
sador empleado, no excede de 65 por ciento del importe es-
tequiométrico necesario para reaccionar con todos los gru-
pos carboxilo presentes, aunque esta cantidad puede ser
tan baja como 30 por ciento como cuando está presente apro-
20 ximadamente 95 por ciento del importe estequiométrico de
poliisocianato basado en los grupos hidroxilos disponibles.
Se obtienen buenos índices de viscosidad aproximadamente
a 70% de óxido o hidróxido metálico y 70 por ciento de
25 poliisocianato, representando respectivamente tantos por
ciento de los importes estequiométricos requeridos para
reacción con todo el carboxilo respectivo y todos los gru-
pos hidroxilos presentes y se realizan excepcionales me-
joras en los índices de viscosidad cuando estos tantos por
30 ciento son respectivamente de alrededor de 50 a 70 por



25 NOV 1976

-8-

1 ciento de poliisocianato hasta aproximadamente 40 a 60 por
ciento del óxido o hidróxido metálico, estando basados en
cada caso tales tantos por ciento sobre los importes este-
quiométricos requeridos para reacción con todos los grupos
5 hidroxilos y todos los grupos carboxilos respectivamente.
Por lo tanto, el método del presente invento permite al-
canzar características altamente deseables, anteriormente
inalcanzables, en composiciones variadas y moldeables se-
gún el invento y en los productos moldeados finales hechos
10 de ellas tomando una dirección contraria a la indicada por
la técnica anterior y haciendo descender el importe de
óxido o hidróxido metálico desde 100 a 200 por ciento ba-
jando a un máximo de 75 por ciento de la cantidad estequio-
15 métrica para carboxilo y empleándolo conjuntamente con
poliisocianato en cantidades que no son capaces de produ-
cir composiciones de moldeo útiles cuando se emplean por
sí mismas, como aceite espesador para composiciones de
moldeo incorporando poliésteres insaturados de contenido
20 de carboxilo relativamente alto, que están disponibles de
modo común y económicamente en el comercio hoy en día y
que se emplean como el principal ingrediente de los aglu-
tinantes de resinas fraguables en las composiciones de
25 moldeo del presente invento. Así, de acuerdo con el presen-
te invento, se alcanzan las siguientes ventajas: a causa
del índice de viscosidad mejorado, son posibles viscosi-
dades inferiores a temperatura-ambiente y por lo tanto,
son posibles más bajas presiones de moldeo, puesto que la
30 viscosidad se mantiene a temperaturas de moldeo existe



1 buena distribución de cristal a través del compuesto de
moldeo, que menos severo o inexistente el centelleo y se
reducen o eliminan la porosidad, los hoyos y las líneas de
flujo. Estas ventajas son todas posibles debido a la menor
5 caída de viscosidad a temperatura de moldeo de las compo-
siciones de moldeo del presente invento. Además, como se ha
indicado anteriormente, los productos moldeados producidos
de las composiciones maduradas y moldeables del presente
invento, parecen estar caracterizadas por propiedades fisi-
10 cas más uniformes. El alcance de las ventajas excelentes
se encuentra entre los objetivos del presente invento, pero
objetivos adicionales resultarán aparentes a continuación
y todavía otros serán obvios para alguien experto en la
15 materia.

Haciendo ahora referencia al dibujo, la figura úni-
ca muestra una serie de curvas obtenidas inscribiendo la
viscosidad de ciertas composiciones (tomadas de los ejemplos
citados a continuación) incorporando el doble sistema espe-
20 sador del invento y sus sistemas de contrapartida incorpo-
rando el espesador convencional de óxido de magnesio o hi-
dróxido de magnesio, inscribiéndose la viscosidad contra la
temperatura. Estas curvas ilustran dramáticamente el efecto
del doble sistema espesador del invento procurando el indi-
25 ce mejorado de viscosidad, es decir, que la inclinación
de las curvas de viscosidad-temperatura para las compo-
siciones del invento, mostradas por las líneas interrumpidas
y los símbolos abiertos, es mucho menor que la inclinación
30 de las curvas de viscosidad-temperatura para el correspon-



1 diente sistema espesado por espesadores convencionales de
MgO ó Mg (OH)₂. Debe observarse que, aunque el compuesto
D comienza con una más alta viscosidad a temperatura am-
biente, termina con una viscosidad de temperatura de mol-
5 deo inferior que el compuesto E, que es la correspondien-
te composición incorporando el doble sistema espesador del
presente invento.

10 El presente invento consiste en una composición con-
teniendo resina termo /fraguable madurada moldeable para
moldear a presión a una temperatura elevada, en que el
sistema de resina curable consiste especialmente en : (a)
una resina de poliéster insaturado teniendo (1) una pro-
15 porción de grupos de hidroxilo a grupos de carboxilo entre
5,7 y 0,8 y(2) un número de ácido de por lo menos 14 y(3)
un peso medio molecular entre alrededor de 800 y 5.000 y
(b) (1) un poliisocianato orgánico en una cantidad sufi-
ciente para reaccionar con por lo menos 30 por ciento de
20 los grupos hidroxilo presentes y (B) (2) un óxido o hidró-
xido metálico seleccionado del grupo consistente en óxi-
dos e hidróxidos de calcio o magnesio en una cantidad para
reaccionar con por lo menos 30 por ciento pero no más de
75 por ciento de los grupos carboxilos presentes, conteniend
25 do disperso en el mismo dicho producto de reacción(C) un
monómero alifáticamente insaturado, (D) un catalizador del
molde interno y bien sea libre, (E) un agente de liberación
del molde interno y bien sea o ambos (a) fibras de refuer-
zo y(b)rellenadores inertes. En adición, es base opcional
30 de este invento la inclusión de (F) aditivos termoplásticos

25 NOV 1976

1 para control de baja contracción. El invento también con-
sidera un método para producir un aumento controlable de
viscosidad y un índice de viscosidad mejorado de un compo-
5 esto de poliéster no curado o para preparar un compuesto
de moldeo teniendo un aumento controlable de viscosidad
y el índice de viscosidad mejorado, en que el compuesto
comprende (A) por lo menos un (C) y (D) todo como se ha
definido arriba, introduciendo dentro de la mezcla de rea-
10 cción de compuesto de resina de poliéster, antes de cu-
rar, tanto (E) (1), como (E) (2), también como se ha defini-
do arriba.

El presente invento comprende una composición conte-
niendo resina termofraguable moldeable madurada para mol-
15 dear a presión a una temperatura elevada y a los distin-
tos métodos, a los que se ha hecho referencia en lo que
precede.

Esta composición fraguable consiste esencialmente en
los siguientes ingredientes:

20 (A). Una resina de poliéster insaturado termofragua-
ble, (B) un doble sistema espesante, (C), un monómero ali-
fáticamente insaturado, (D) un catalizador de polimeriza-
ción de radical libre, (E) un agente de liberación del
molde interno y bien sea uno o ambos (a) fibras de refuer-
25 zo y (b) rellenos-inertes y en adicción puede conte-
ner (F) un aditivo termoplástico para producir composi-
ciones de moldeo con bajas características de contracción.

De acuerdo con el método del invento, son opciona-
30 les los compuestos (E), (a) y (b) pero son ingredien-
tes usuales mientras que (F) también es un ingrediente



1 opcional, pero menos usual. Los componentes (A) y (B) con-
teniendo dispersos en ello (C), (D) y (E) constituyen el
aglutinante de resina curable que generalmente comprende
por lo menos alrededor de 8 por ciento y generalmente por
5 lo menos alrededor de 10 por ciento del peso total de di-
cha composición.

(A) Resina de poliéster insaturado.

La resina de poliéster insaturado empleada de acuer-
do con el presente invento tiene :(1) proporción de grupos-
10 hidroxilo a grupos carboxilo entre alrededor de 5,7 y 0,8
y (2) un número de ácidos de por lo menos 14 y (3) un pe-
so molecular medio entre alrededor de 800 y 5.000. La resi-
na tiene preferentemente un número de ácido de por lo me-
15 nos 14 y un número de hidroxilo de por lo menos 14, prefe-
rentemente 14-120 y con preferencia un número de ácido en-
tre alrededor de 14 y alrededor de 70. Dicha resina tiene
preferentemente un peso molecular de alrededor de 900 a
20 3.500. El producto de condensación resinoso ordinariamente
se disuelve en monómero alifáticamente insaturado, tal
como estireno (reactivo C aquí) antes del uso en el pro-
cedimiento del invento.

Aunque pueden emplearse innumerables poliésteres in-
25 saturados, como materiales de partida de acuerdo con el pre-
sente invento, se usan tres tipos para explicar más deta-
lladamente el invento. Estos se describirán con mayor de-
talle posteriormente.

(A) Tipo de maleato de glicol. Este tipo de poliéster
30 insaturado de partida es un producto de poliéster de buti-



1 leno, propileno o etileno glicol maleato y puede contener
pequeñas cantidades de otros glicoles, por ejemplo, dieti-
leno o dipropileno glicol, neopentil glicol o análogos. Ta-
5 les productos se preparan, por ejemplo, cociendo conjun-
tamente un mol de ácido o anhídrido maléico, un mol de
propileno glicol, 0,1 mol de etileno glicol, un cataliza-
dor de esterificación y butil catechol terciario o inhi-
bidor de hidroquinona. Tales poliésteres tienen las pro-
10 piedades de alta rigidez, elevada resistencia al calor y
son altamente reactivos y se convierten fácilmente en com-
posiciones de baja contracción por la incorporación en
los mismos de una resina termoplástica.

(B). Tipo de ftalato de glicol maleato. Este tipo
15 de poliéster insaturado de partida se prepara a partir de
propileno o etileno glicol, ácido maléico o anhídrido ma-
léico y ácido ftálico o isoftálico, más otros varios gli-
coles, según se expresan bajo el párrafo A en lo que pre-
cede. La proporción del maleato a ftalato es de alrededor
20 de 3:1. Tales productos se preparan representativamente
cociendo conjuntamente, por ejemplo, 0,75 moles de ácido
o anhídrido maléico, 0,25 molés de ácido isoftálico y 1,1
mol de propileno glicol. Tal tipo de poliésteres insatura-
dos tienen la propiedad de ser ligeramente más elásticos,
25 que el tipo A, más fuerte que el tipo A, teniendo una
resistencia al calor ligeramente más baja que el tipo A
y son ligeramente menos reactivos que el tipo A.

(C). Ftalato de maleato de glicol más elevado en fta-
30 lato. Este tipo de poliéster insaturado se prepara a partir



1 de etileno glicol o propileno glicol, ácido maléico o an-
hidrido maléico y ácido isoftálico, más otros varios gli-
coles como el A, siendo la proporción de maleato-ftalato en
este caso de alrededor de 2:1. La preparación se efectúa
5 sustancialmente de la misma manera que se la indicado en
lo que antecede para el tipo B. Las resinas de tal tipo
se caracterizan por extremada tenacidad, más alto alarga-
miento, baja distorsión del calor y reactividad inferior.

10 Aparte de las características de la resina de poliés-
ter insaturado expuestas en el primer párrafo bajo este
título, el tipo exacto de resina de poliéster insaturado
empleado, no es crítico, como se ha indicado previamente.
Las resinas de poliéster son bien conocidas y se hacen
15 convencionalmente por condensación de por lo menos un áci-
do dicarboxílico insaturado o de su anhídrido y por lo
menos un glicol, en que se prepara el agua durante la rea-
cción de condensación-esterificación. Los ejemplos de áci-
dos dicarboxílicos insaturados incluyen los ácidos dicar-
20 boxílicos alfa, beta, etilénicamente insaturados y sus anhi-
dridos, tales como ácido fumárico, ácido maléico y anhítri-
do maléico. Ejemplos de ácidos policarboxílicos saturados
y sus anhídridos incluyen los ácidos ftálicos, anhídridos
25 ftálico, ácido succínico, ácido adípico y ácido itacónico.
Otros ácidos policarboxílicos aquí utilizables, incluyen
ácido cítrico, ácido piromelítico y ácido trimésico. Los
glicoles preferidos aquí utilizables para componer la re-
sina de poliéster, son los alquilenos glicoles, tales como
30 etileno glicol, propileno glicol, neopentil glicol, butileno



1 glicol y bisfenol A, todo según es bien conocido en la técnica. Bien sea los ácidos dicarboxílicos o los glicoles, pueden ser halogenados para reducir la inflamabilidad de artículos moldeados.

5 Los números de ácido y los números de hidroxilo empleados anteriormente aquí y en las reivindicaciones se refieren al poliéster insaturado (A) en sí mismo. Por lo tanto, se comprenderá que estas cifras son algo más altas que en los ejemplos, en que se dan números de hidroxilo y carboxilo para la resina de poliéster disuelta en monómero de estireno.

10 Poliisocianato orgánico (B) (1).

15 De acuerdo con el presente invento, el poliisocianato orgánico empleado, se utiliza en una cantidad suficiente para reaccionar por lo menos con 30 por ciento, pero no más de 105 por ciento de los grupos hidroxilo presentes en la reacción. El poliisocianato (B) (1) es preferentemente 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI) o una mezcla de MDI y su aducto cíclico trifuncional conteniendo enlaces de carbodiimida. El poliisocianato exacto empleado no es crítico, pero se prefieren diisocianatos. Los poliisocianatos representativos comunes incluyen: tolueno-2,4-diisocianato; tolueno-2,6-diisocianato, mezclas comerciales de 2,4- y 2,6-tolueno diisocianato, los meta- y para-fenil diisocianato, 1,5-naftaleno diisocianato, para- y meta-silileno diisocianato, los alquilenos diisocianatos, tales como tetrametileno diisocianatos y hexametileno diisocianatos, 2,4- y 2,6-diisocianato metilciclohe-



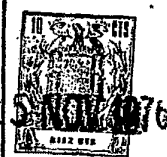
1 xano, dicitclohexilmetano diisocianato y NDI polimero conte-
niendo un promedio desde 2 a tres grupos de isocianato por
molécula. Otros poliisocianatos que pueden ser empleados,
incluyen poliisocianurato de tolueno diisocianato, polime-
5 tileno polifenil isocianato, poli-isocianato prepolimero de
tipo aromático, aductos basados en tolueno diisocianatos,
poliisocianatos aromáticos/alifáticos y los isocianatos
alifáticos polifuncionales.

10 Oxido o hidróxido metálico (B) (2).

El óxido o el hidróxido metálico (B) (2) de acuerdo
con el presente invento se selecciona del grupo consisten-
te en óxido e hidróxido de calcio y magnesio y se emplea
en una cantidad suficiente para reaccionar por lo menos
15 con 30 por ciento, o no más de 75% de los grupos carboxi-
los presentes en la reacción. La elección de óxido o hidró-
xido metálicos es un asunto de preferencia individual y
depende, entre otras cosas, de la resina de poliéster parti-
cular usada en el procedimiento de fabricación exacto, em-
20 pleado para producir la composición de moldeo, como es bien
conocido para alguien versado en la materia.

Monómero alifáticamente-insaturado (C). De acuerdo con

el invento, el producto de reacción, resina insaturada A, se
mezcla con (C) un monómero alifáticamente insaturado co-po-
25 limerizable. El monómero alifáticamente insaturado (C) está
ordinariamente presente en una cantidad para dar de 0,5 a
2,5 moles de insaturación de monómero por mol de insatura-
ción en resina (A). Estireno y vinil tolueno son monómeros
30 alifáticamente insaturados preferidos, aunque pueden emplear



1 se otros.

Catalizador de polimerización de radical libre, (B).

De acuerdo con el invento, el producto de reacción también contiene en el mismo un catalizador de polimerización de radical libre (D). El catalizador (D) está preferentemente presente en una cantidad de por lo menos 0,1 parte por 100 partes de resina total (A) y monómero (C), siendo las partes de peso.

Tal catalizador de polimerización de radical libre se añade a la composición no curada, de modo que, después de calentar a la temperatura de activación del catalizador comenzará la reacción de polimerización de enlace cruzado del tipo de adición entre el monómero polimerizable y la resina de poliéster insaturado. Tal catalizador se utiliza-usualmente en una cantidad en el alcance desde alrededor de 0,1 a 3,0 partes por cien partes de monómero y resina total. Como es bien conocido en la técnica, son utilizables, un amplio alcance de catalizadores de polimerización generadores de radical libre, tales como lauroil peróxido, benzoil peróxido, paraclorobenzoil peróxido y 2,4-diclorobenzoil peróxido; peróxidos de cetona, tales como peróxido de metil etil cetona, ciclohexanona, peróxido, metil isobutil cetona, peróxido y otros, incluyendo dicumil peróxido 2,2'-bis (4,4'-diterciario butil peroxi ciclohexil propano), biterciario butil peróxido, cumeno hidroperóxido, butil cumil peróxido terciario y butil perbenzoato terciario.

30



1 Agentes de liberación de molde internos (E).

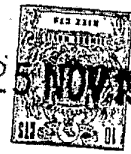
Pueden emplearse agentes de liberación de moldes internos, tal como estearato de zinc, estearato de calcio, estearato de magnesio, ésteres de fosfato orgánicos y otros agentes de liberación de molde internos líquidos orgánicos, como es bien conocido en la técnica.

5 Fibras de refuerzo (a).

En la composición del invento, el refuerzo de fibra puede estar presente en una cantidad de alrededor de 5 hasta
10 alrededor de 25 por ciento de peso para composiciones de moldeo a granel y alrededor de 10 a 70 por ciento de peso para composiciones de moldeo de lámina. La fibra empleada es preferentemente fibra de vidrio. La cantidad de fibra de
15 refuerzo es preferentemente de alrededor de 25-70 por ciento de peso para SMC.

Está disponible una amplia variedad de fibras de refuerzo para el uso aquí, con el fin de formar el compuesto de moldeo de lámina y el compuesto de moldeo a granel, tales
20 como fibras de vidrio, fibras de carbón, fibras de sisal, fibras de kevlar, fibras de amianto, fibras de algodón y otras fibras, tales como fibras y virutas de acero, fibras y virutas de boro, fibras y virutas de grafito. En adición, puede usarse una amplia variedad de fibras orgánicas. Las fibras
25 de vidrio son las fibras más deseables para la mayoría de las aplicaciones a causa de su bajo costo y alta resistencia.

Rellenadores no reforzados (b). Si se desea, y generalmente pueden añadirse rellenos a la composición no
30



1 curada para reducir costes generales de material, sin sa-
crificar un grado significativo de las propiedades físicas
deseables en el producto final o para conseguir propiedades
específicas al compuesto. Pueden usarse muchos tipos dife-
5 rentes de rellenos, tales como rellenos inorgánicos
por ejemplo, silicatos, amientos, carbonato de calcio, mica, ba-
rritas, arcillas, tierra de diatomeas, microbalones, micros-
feras, sílice y tierra de Fuller; y rellenos orgánicos,
tales como harina de madera, polvo de corcho, copos de algo-
10 dón, fieltro de lana, tallos de cereales triturados y cáscas
de nueces molidas. Por ejemplo, estos rellenos pueden
añadirse en cantidades que alcanzan desde alrededor de 20
partes a 1.000 partes de peso por 100 partes de la resina
de poliéster puro. Cuando se usa sólo sin fibra reforzadora,
15 el relleno se emplea en una cantidad de alrededor de 50
a 80 por ciento de peso para composiciones de moldeo a gra-
nel.

20 Aditivo de baja contracción (F).

Las composiciones de moldeo del invento pueden incluir
(F) un aditivo de baja contracción consistente esencialmen-
te en un polímero termoplástico, ordinariamente añadido, di-
suelto en estireno y otro monómero insaturado (C) estando
25 presente dicho aditivo de baja contracción en una cantidad
de alrededor de 10 a 55 partes de peso por 100 partes de
resina (A). Este aditivo de baja contracción, cuando se
emplea opcionalmente, se añade generalmente a la combina-
ción de la resina de poliéster insaturado y el monómero
30 líquido polimerizable etilénicamente insaturado y puede



1 estar en la forma de un polvo termoplástico solubilizado
en parte o en su totalidad del monómero líquido polimeri-
zable empleado. Tales aditivos basados en el termoplástico
de baja contracción se describen en la patente de EE.UU.3.
5 701.748 y la tecnología de baja contracción también se des-
cribe en las memorias de las patentes británicas 1.201.087
y 1.201.088, las memorias descriptivas de las citadas tres
patentes se incorporan en la presente como referencia. Tal
10 incorporación de la tecnología de aditivo de baja contra-
cción está bien establecida en la técnica. Las descripcio-
nes de la patente de EE.UU de Kroekel nº.3.701.748 es de
interés en consideración a resinas útiles (A) y a monóme-
ros alifáticamente insaturados (C) pero es particularmen-
15 te apta en cuanto a esta descripción, de polímeros o copo-
límeros termoplásticos útiles (F) que pueden emplearse pa-
ra obtener características de baja contracción, excepto que
para los fines del presente invento no es necesario que tal
20 polímero o copolímero termoplástico (F) sea de una natura-
leza que produzca una composición curada ópticamente hete-
rogénea.

Inhibidor de polimerización.

25 En algunos de los ejemplos, fueron utilizados inhibi-
dores y se omitieron los iniciadores de radical libre nor-
mal para permitir efectuar mediciones de viscosidad a tra-
vés de todo el alcance de temperatura para ilustrar la
eficacia del doble sistema espesador a temperaturas de mol-
deo. En la práctica, la cantidad de inhibidores presentes
30 en resinas de poliéster comerciales es tal que no se re-



1 quiere inhibidor adicional. Como es convencional, se añaden catalizadores de radical libre para efectuar la cura.

En general.

5 En general, el poliéster insaturado de partida se dispersa en el monómero alifáticamente insaturado. Un lubricante interno adecuado, tal como estearato de zinc y una cantidad adecuada de catalizador de radical libre, tal como un peróxido, se introducen en la mezcla. Ingredientes opcionales
10 incluyen rellenaor inorgánico, tal como carbonato de calcio, resina termoplástica para baja contracción y pigmento para coloración. Inmediatamente antes de añadir la fibra de refuerzo, se añade al mismo el espesador doble del presente invento. Preferentemente los dos espesadores empleados de
15 acuerdo con el presente invento, no se mezclan conjuntamente antes de añadir a la matriz de resina, ya que esto podría dar por resultado alguna reducción de eficacia. El sistema de doble espesador ha sido desarrollado para restringir la elevación en la viscosidad de la matriz de resina
20 hasta que se haya permitido suficiente tiempo para buena humectación de la fibra reforzadora. Después del periodo de terminación de humectación, la viscosidad aumenta y la maduración, es decir, la subida de viscosidad a un estado endurecible, tiene lugar para producir un compuesto de viscosidad y manejabilidad apropiada a temperatura ambiente y suficiente viscosidad a temperaturas de moldeo elevadas. La compoción de moldeo, así rellena y madurada, entonces se
25 moldea bajo condiciones de calor y presión incrementados para producir el deseado producto moldeado.
30



25

-22-

1 Ordinariamente, la mezcla inicial, antes de impregna-
ción de la fibra de vidrio, pero sin espesador añadido, tie-
ne una modesta vida en estantería, con una estabilidad que
puede extenderse a un periodo de meses. Sin embargo, después
5 de la introducción del doble espesador a esta mezcla, hay
un breve periodo de tiempo, en que la viscosidad no aumen-
ta significativamente. Durante este periodo de tiempo la
matriz de resina puede impregnarse y humectar el vidrio ó
la fibra antes de comenzar la maduración, y la viscosidad
10 se incrementa rápidamente. Cuando el vidrio o la fibra se
someten a esta mezcla espesadora, y la mezcla, incluyendo
las fibras, se deja reposar para el objeto de incrementar
ulteriormente la viscosidad y de humectar las fibras, se
15 produce un compuesto o una composición de moldeo. Esta es,
a su vez, una composición relativamente estable que, des-
pués de alcanzar su viscosidad incrementada, puede perma-
necer estable durante un extenso periodo, de nuevo hasta
varios meses. La composición o el compuesto de moldeo pue-
den someterse a procedimiento de moldeo usual bajo condi-
20 ciones de calor y presión incrementados y todo lo que an-
tecede está fundamentalmente bien establecido en la téc-
nica anterior.

25 El aspecto importante del presente invento es que,
después de adición del sistema espesador mixto del invento
a la mezcla original, antes de impregnación del vidrio o
de otras fibras, se confiere a un suficiente periodo de
inducción para completar una adecuada humectación de las
30 fibras y que, cuando un compuesto o una composición de



25 NOV 1976

-23-

1 moldeado madurado se sometan a las condiciones de calor y
presión incrementados, durante la operación del moldeado, se
mantenga una viscosidad relativamente alta aún a las tem-
peraturas y presiones elevadas, que se encuentran durante
5 el moldeado. Esto es de gran ventaja porque se evitan queda-
das y porosidad en el producto moldeado y que se eliminan
grietas y otras imperfecciones de superficie, mientras que
al mismo tiempo se obtienen una excelente distribución de
10 la fibra a través de todo el producto moldeado. Este man-
tenimiento de una viscosidad relativamente alta a tempera-
tura elevada, hasta ahora no ha estado disponible por me-
dio del empleo de los agentes espesadores convencionales.

Como ya se ha mencionado, los dos espesadores emplea-
15 dos de acuerdo con el invento, con preferencia no se mez-
clan conjuntamente antes de añadir a la resina de poliéster
o a su dispersión o en el monómero insaturado alifáticamente.
Sin embargo, con preferencia, simultáneamente o tan pron-
to como sea posible después de introducción del último de
20 los dos espesadores dentro del poliéster o de la disper-
sión del poliéster, que usualmente es el poliisocianato, el
antes mencionado compuesto de resina de poliéster usual-
mente se lleva a contactos íntimos con una masa de fibras
de refuerzo. Esta simultaneidad es deseable, pero menos esen-
25 cial que anteriormente, cuando se emplean las composiciones
del presente invento, de modo que la resina no curada y
otros constituyentes humecten la superficie de las fibras
individuales antes de que la resina comience a madurar. Esta
30 técnica procura el ambiente de aglutinación mejor posible



1 entre las fibras de refuerzo y la resina de poliéster cu-
rada.

Las fibras de refuerzo pueden estar en la forma de te-
las o lotes tejidos o no tejidos en la forma de fibras a
5 granel, bien sean continuas o cortadas. En la fabricación de
SMC, las fibras y la matriz de resina y las fibras y el
compuesto de resina se elaboran bajo suficiente presión pa-
ra formar una dispersión íntima de ambos componentes sin
rotura gruesa de las fibras individuales y esta dispersión
10 entonces se forma en una lámina delgada. Esto se hace com-
unmente en una máquina especial que corta las hebras de
fibras de refuerzo en fibras cortas, las mezcla íntimamente
con la composición de resina de poliéster conteniendo el
15 doble espesador y subsiguientemente forma esta mezcla, con-
teniendo fibra, en una lámina o capa fina. Como las hojas
recién formadas de mezcla húmeda son extremadamente pega-
josas, con frecuencia se cubren por ambos lados por una pe-
licula fina, relativamente no porosa, tal como película de
20 polietileno o polipropileno y enrollada o almacenada de
otra manera durante un lapso de tiempo suficiente para per-
mitir, que tenga lugar la maduración. Este tiempo puede ser
desde unas pocas horas hasta varios días, y de 24 a 72 ho-
ras no es un tiempo de maduración poco común o no razona-
25 ble, durante cuyo tiempo la estabilidad y vida en estante-
ria de la composición de nuevo se estabiliza, como ya se
ha observado.

Después de completada la maduración, la hoja puede
30 desenrollarse, y las películas no porosas pueden despren-



1 derse para revelar una hoja no pegagosa, bastante flexible
de resina de poliéster conteniendo fibra espesada pero no
entrelazada, que está lista para ser cortada al contorno de-
seada y para apilarse en capas en una prensa de moldeo a
5 compresión, donde se prensará a la configuración deseada y
se calentará para activar el catalizador generador de ra-
dical libre, para comenzar el entrelazado de reacción en-
tre el monómero polimerizable y la resina de poliéster in-
10 saturada. Esta maduración de la resina de poliéster insa-
turado tiene lugar en la composición todavía en el estado
no curado. La composición de resina de poliéster no curada
o no entrelazada, generalmente comprende una mezcla homogé-
nea de una resina de poliéster insaturado con otros varios
15 constituyentes, como ya se ha descrito anteriormente y cuyo
fondo se encuentra generalmente en la patente de EE.UU.3.
701.748. Esta maduración se conduce generalmente a tempera-
tura ambiente o ligeramente por encima de la misma según
la habilidad bien establecida en la técnica.

20 El compuesto de moldeo de resina madura de este inven-
to puede estar en la forma de un compuesto de moldeo a gran-
nel (BMC) por la forma de un compuesto de moldeo de hoja
(SMC) según se contemplan aquí estos compuestos y otros
25 compuestos similares. Los compuestos BMC y SMC se explicarán
en detalle en la patente de EE.UU.3.536.642. En algunas por-
ciones del mundo, los compuestos de moldeo a granel (BMC)
son mencionados como compuestos de moldeo de masa o BMC.

30 Hablando en general, en el moldeo de compuestos SMC
se corta una cantidad de hojas del compuesto SMC, al con-



1 torno general del artículo, que deba ser moldeado, se api-
lan en un número predeterminado de capas y se insertan
dentro de la cavidad de una máquina moldeadora de compresión. La máquina es cerrada para conformar las capas a la
5 configuración deseada y las capas se calientan en el mismo, de modo que la resina termofraguable se entrelazará
y formará un artículo sólido, teniendo lugar el entrelazado por medio de la insaturación alifática en el poliéster. Ejemplos de artículos fabricados por esta técnica in-
10 cluyen partes de carrocería de automóvil, alojamientos de aplicación, elementos de mobiliario, mesas y sillas y malletas. Generalmente comprenden un compuesto de resina de poliéster curado y por lo menos una superficie expuesta.
15 Los compuestos madurados de este invento cuando se usan en el moldeo, fluyen apropiadamente dentro del moldeo y mantienen la dispersión deseada de fibras y/o rellenas, tanto durante la operación de llenado de moldes, como en el ciclo de cura, para producir artículos, que se
20 caracterizan por excelente resistencia interna, así como por excelente cualidad de superficie y un alto grado de adherencia entre la superficie expuesta del artículo y una pintura superpuesta u otra película de cobertura
25 aplicada al mismo. Estos aspectos son extremadamente importantes para artículos, que se encuentren con ambientes bastante severos, tales como componentes exteriores de automóviles, por ejemplo, guardabarros, capots, paneles de
30 abertura de rejilla y extensiones de guardabarros, que se exponen, no sólo a temperaturas variables y grados de



1 humedad cambiantes, sino residuos volantes, tales como par-
ticulas de polvo, arena, grava y semejante.

La insaturación en el anhídrido o ácido dicarboxílico
inicial, se transfiere dentro de la resina de poliéster in-
5 saturado, producida por la reacción de esterificación ini-
cial y se utiliza para el entrelazado y la cura de las mo-
léculas de poliéster insaturado con intermedio de un monó-
mero líquido polimerizable etilénicamente insaturado, tal
como estireno o vinil tolueno en una reacción de radical
10 libre del tipo de adición de cura de acuerdo con las li-
neas plenamente descritas en la patente de EE.UU. nº. 3.707.
748., teniendo lugar este entrelazado y cura durante la
operación de moldeo, en que la composición o compuesto de
15 moldeo se calienta y somete a presión, de modo que ocurri-
rá cura o entrelazado y formación de un artículo sólido.
Como se ha observado anteriormente, este entrelazado y esta
solidificación de las resinas termo fraguables, presentes
en las composiciones de moldeo del invento, tienen lugar a
20 través de la insaturación alifática en el poliéster y los
monómeros líquidos polimerizables etilénicamente insatura-
dos.

DESCRIPCION DE LAS EJECUCIONES PREFERIDAS

25 Los siguientes ejemplos se indican a titulo de ilus-
tración solamente y no deben considerarse como limitadores.

Se ha efectuado trabajo experimental sobre muestras
no conteniendo ningún catalizador, ni inhibidor de radical
libre, para evitar la complicación de polimerización duran-
30 te mediciones a temperaturas elevadas. En la práctica efec-



1 tiva, al moldear compuestos, están presentes catalizadores,
pero los fenómenos de calentar el compuesto de moldeo en
contacto con un molde de metal, es algo muy rápido, de mo-
do que esencialmente el material estará alcanzando las vis-
5 cosidades en la vecindad medida sin catalizador antes de
que cualquier cantidad apreciable de polimerización tenga
lugar. En la experiencia actual, compuestos de moldeo, hechos
con sistemas dobles de espesamiento y conteniendo catali-
zadores, exhibieron las propiedades previstas de buena dis-
10 tribución de fibras de vidrio, porosidad mínima y ausencia
de grietas de líneas de flujo.

EJEMPLO I.

Una resina de poliéster insaturado, aquí designada con
15 (1), se forma haciendo reaccionar 1,00 mol de propileno gli-
col, 0,1 mol de dietileno glicol y un mol de anhídrido ma-
léico. La esterificación se realizó a 190°C. La resina final
tuvo un valor ácido de 23,9 un valor de hidroxilo de 35,8
y un peso molecular de 1.880.

20 Esta resina fué disuelta en estireno para producir
una solución de resina de poliéster insaturado en estireno
que se designa como resina (2) y tuvo un valor ácido de 16
y un número de hidroxilo de 24.

25 (b). Utilizando la resina (2), se hicieron fórmulas
representando matrices de baja contracción de SMC, en que
se varió el tipo de espesamiento. El compuesto A representa
un sistema espesado de hidroxido de metal convencional. Su
índice de viscosidad fue pobre. El compuesto B tuvo suficien-
30 te poliisocianato para reaccionar con la mayoría de los



1 grupos hidroxilo terminales.No fue manejable.El compuesto
 C representa el nuevo sistema de espesamiento doble del
 invento, en que se usan poliisocianatos para reaccionar
 principalmente con grupos hidroxilos terminales junto con
 5 óxidos o hidróxidos de metal para reaccionar primariamen-
 te con grupos de carboxilo terminales.En cuatro dias, los
 compuestos A y C se espesarón en sólidos secos, libres de
 pegajosidad,manejables.El compuesto B fue un semi-sólido
 pegajoso que no pudo ser utilizado para fórmulas de SMC.
 10 El indice de viscosidad de C fue excelente.La viscosidad
 de C a 30°C es ligeramente inferior a la viscosidad de A;
 sin embargo, a 120°C la viscosidad del compuesto C fué
 casi seis veces mayor que A.En estos ejemplos, el término
 15 de indice de viscosidad se referirá a la proporción de
 viscosidad a 30°C respecto a aquella a 120°C.De esto se
 deduce que,cuanto más alto sea el número de viscosidad,
 tanto más pobre será el compuesto para los propósitos del
 invento.

	Compuesto A	Compuesto B	Compuesto C
20 Resina (2)	60	60	60
Jarabe acrilico	40	40	40
Estearato de cinz (lubricante)	2,7	2,7	2,7
25 Carbonato de calcio (rellenador)	150	150	150
Hidroquinona (10% en etilenoglicol)	0,15	0,15	0,15
Hg(OH) ₂	1,40	-----	0,58
30 Poliisocianato	-----	3,05	1,171



1	Eg(OH) ₂ de estequiométrico 169%	-----	60%
	(COOH)		
	Isocianato % de estequiométrico (OH)	----- 95%	53%
	Viscosidad a 30°C	38,5x106 -----	32,6x106
5	Viscosidad a 120°C	0,46x106 -----	2,3x106
	Proporción $\frac{\text{Viscosidad a 30°C}}{\text{Viscosidad a 120°C}}$	=80	pasta líquida 14

Viscosidad a 120°C (no manejable)

10 P-701 (TM). Solución de 33% de polimetacrilato en monómero de estireno. El polimetacrilato empleado fue un copolímero principalmente consistente en polimetilmetacrilato y conteniendo una pequeña cantidad (de 9 a 10 por ciento de peso) de etilacrilato, que fue copolemerizado con el metilmetacrilato.

15 MDI; 4,4'-difenil metano diisocianato.

EJEMPLO II

Una resina del tipo B comprendiendo un maleato ftalato de glicol, aquí designado como resina (3) se utilizó para preparar matrices de SMC.

20 La resina (3) contiene 45% de monómero de estireno 55% de resina de poliéster insaturado de glicol-maleato-isoftalato (Glidden-DurKee 4329 (TM) y tuvo un valor ácido de 11, un número de hidroxilo de 21 y un peso molecular de alrededor de 1928. Se hicieron las siguientes mezclas para

25 comparar matrices de SMC espesadas con Eg(OH)₂ contra aquellas espesadas con mezcla de Eg(OH)₂-poliisocianato.

Compuesto D Compuesto E

30	Resina (3)	100	100
----	------------	-----	-----



1	Estearato de zinc(lubricante)	2,7	2,7
	Carbonato de calcio(rellenador)	150	150
	Hidroquinona(10% en etileno glicol)	0,15	0,15
5	Mg(OH) ₂	1,4	0,39
	Poliisocianato(Isonate 143L (TW) una mezcla liquida en equilibrio de MDI y su aducto ciclico conteniendo enlaces de carbodiimida-Upjohn)	—	1,95
10	Mg(OH) ₂ de estequiometrico (COOH)	246%	68%
	Isocianato % estequiometrico (OH)	—	37%
	Viscosidad a 30°C	33x106	15,4x106
	Viscosidad a 120°C	0,4x106	1,6x106
15	Proporción <u>Viscosidad a 30°C</u> Viscosidad a 120°C	82,5	20,6

Ambos compuestos D y E se espesaron en matrices manipulables libres de pegajosidad, en un plazo de cuatro dias.El compuesto D tuvo un indice de viscosidad insatisfactorio, menos de 1/4 de lo aceptable como lo del compuesto E.El compuesto E tuvo menos de la mitad de la viscosidad del compuesto D a 30°C, pero cuatro veces la viscosidad a 120°C. Asi, de acuerdo con el invento, puede hacerse un compuesto más blando. SMC que poseerá todavia una viscosidad suficiente alta a temperatura de moldeo para distribuir uniformemente el vidrio.

En el compuesto E la cantidad de isocianato usado fue de 37% de la cantidad estequiometrica requerida para reaccionar con los grupos hidroxilos terminales y la cantidad



1 de $Mg(OH)_2$ fue de 68% de la cantidad estequiométrica requere-
rida para reaccionar con los grupos carboxilos terminales.
El índice de viscosidad para el compuesto E fue bueno.

EJEMPLO III

5 Una resina del tipo E comprendiendo un maleato isoftala-
tato de glicol, designada como resina (4) se utilizó para
preparar matrices de SMC.

La resina (4), un tipo de maleato isoftalato de gli-
col (Stypol 40- 2982(TM)-Freeman Chemical), contiene 27% de
10 monómero de estireno y 73% de resina de poliéster insatura-
do y tiene un peso molecular de 960, un valor ácido de 16
y un valor OH de 69. La resina (4) fue evaluada usando un
agente espesador convencional, en comparación con la resi-
na (4) espesada con el sistema espesador doble del invento.

	<u>Compuesto F</u>	<u>Compuesto G</u>
Resina (4)	60	60
Jarabe acrílico(P-701;TM)	40	40
Estearato de zinc(lubricante)	2,7	2,7
20 Carbonato de calcio(rellenador)	150	150
Hidroquinona(10% en etileno glicol)	0,15	0,15
MgO	0,81	0,33
25 Poliisocianato(Isonate 143L; TM)	—	9,87
MgO % de estequiométrico (COOH)	142%	58%
Isocianato% de estequimétrico (OH)	—	93%
Viscosidad a 30°C	52x106	65x106
30 Viscosidad a 120°C	0,61x106	10,1x106



1 Viscosidad a 30°C
Proporción _____ = 85,2 6,4

Viscosidad a 120°C

5 En el compuesto F se utilizó para espesar un exceso de MgO, que fue del 142% de la cantidad estequiométrica. El índice de viscosidad fue insatisfactorio. En el compuesto G, el MgO fue de 58% de lo estequiométrico para grupo carboxilo, y el isocianato fue de 93% de lo estequiométrico para los grupos hidroxilos. El índice de viscosidad del
10 compuesto G fue excelente, más de trece veces tan aceptable como aquel del compuesto F.

EJEMPLO IV

15 Una resina del tipo C comprendiendo una resina de maleato isoftalato poliéster de glicol, designada como resina (5) fue usada para preparar matrices de SMC. Fue usada resina (5) para comparar matrices de SMC, espesadas con una combinación de MgO y poliisocianato. La resina (5) (Stypol 40-2353 (TM)-Freeman Chemical) contiene 29% de monómero de
20 estireno y 71% de una resina de poliéster insaturado con un promedio de peso molecular de 1990. El valor ácido de la resina (5) es de 13,6, el valor OH es de 26,2 y el peso molecular es de alrededor de 1970.

	<u>Compuesto H</u>	<u>Compuesto I</u>
25 Resina (5)	58,18	58,18
Jarabe acrilico (P-701; TM)	41,82	41,82
Estearato de zinc (lubri- cante)	2,7	2,7
30 Carbonato cálcico (rellenador)	150,0	150,0



1	Hidroquinona(10% en etileno glicol)	0,15	0,15
	MgO(Mod-M;TM-33;MgO disperso en un soporte inerte)	2,83	1,10
	Poliisocianato (Isonate 143L;TM)	---	4,04
5	MgO% de estequiométrico (COOH)	187%	72%
	Isocianato % estequiométrico (OH)	---	103%
	Viscosidad a 30°C	70,2x106	190x106
10	Viscosidad a 120°C	0,72x106	26x106
	Proporción $\frac{\text{Viscosidad a } 30^{\circ}\text{C}}{\text{Viscosidad a } 120^{\circ}\text{C}} = 98$		7,31

15 Aún cuando se utilizaron grandes cantidades de MgO y dobles mezclas espesadoras, se aplicó la misma regla de índice de viscosidad.

El compuesto H, que tenía una viscosidad a temperatura ambiente de 70x106 a 120°C, tuvo una viscosidad de solamente 0,72x106 ó una disminución de 98 veces.

20 El compuesto I, que había tenido un alto nivel de espesador doble, tuvo una viscosidad de 190x106 a 30°C y una viscosidad de 26x106 a 120°C. Su índice de viscosidad fue muy superior a aquel del compuesto H.

EJEMPLO V

25 Usando la resina (6) y comparando MgO como único agente espesador convencional, se ilustran las correspondientes mejoras del sistema doble del presente invento. Los compuestos J y K son sistemas de baja contracción mientras que L y M son matrices convencionales SMC. La resina (6) es una
30 resina del tipo A, siendo un maleato de propileno glicol



1 conteniendo una pequeña proporción de etileno glicol, te-
 niendo un número de ácido de 16, un peso molecular de al-
 rededor de 1.880, diluido a 67% de goma y 33% de monómero
 de estireno (Marco G-13.021;TM).

5		Com- puesto J	Com- puesto K	Com- puesto L	Compuesto M
	Resina (6)	58,15	58,15	100	100
	Jarabe acrílico (P-701;TM)	41,82	41,82	---	---
10	Estearato de zinc(lubricante)	2,7	2,7	2,7	2,7
	Carbonato de calcio(rellenador)	150	150	150	150
	Hidroquinona (10% en etileno glicol)	0,15	0,15	0,15	0,15
15	MgO (Mod-M;TM)	2,8	1,14	2,8	1,14
	Poliisocianato (Isonate 143L)	---	3,00	---	5,00
	MgO% de este- quiométrico (COOH)	164%	67%	164%	67%
20	Isocianato% estequiométrico (OH)	---	83%	---	82%
	Viscosidad a 30°C	90x106	43,5	43x106	15,2x106
	Viscosidad a 120°C	0,846x 106	1,61	0,4x106	0,365x105
25	Propor- ción. Viscosidad a 30°C	$\frac{90}{0,846} = 106 \quad 27,0 \quad 115 \quad 41$			

30 Viscosidad a 120°C
 Alrededor de cuatro veces el índice de viscosidad aceptable.
 Alrededor de tres veces el índice de viscosidad aceptable.

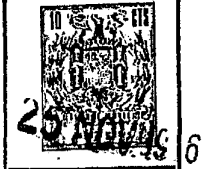


EJEMPLO VI

	Compuesto N	Compuesto O
Resina (6)	60	60
Jarabe acrilico(P701;TM)	40	40
Estearato de zinc(lubri- cante)	2,7	2,7
Carbonato de calcio (rellenador)	150,0	150,0
hidroquinona (10% en etileno glicol)	0,15	0,15
Mg(OH) ₂	1,18	0,59
Poliisocianato (MDI)	1,14	1,14
Mg(OH) ₂ de estequi- ométrico (COOH)	142%	71%
Isocianato% este- quiométrico (OH)	36%	36%
Viscosidad a 30°C	40x10 ⁶	12,0x10 ⁶
Viscosidad a 120°C	0,33x10 ⁶	0,31x10 ⁶
Proporción $\frac{\text{Viscosidad a } 30^{\circ}\text{C}}{\text{Viscosidad a } 120^{\circ}\text{C}} =$	121	39

Nota.-Si el nivel de Mg(OH)₂ es alto, aún en presencia de 36% de lo estequiométrico de isocianato para OH, se obtiene un pobre índice de viscosidad en proporción de viscosidad a 30°C/viscosidad a 120°C.

A la luz de estos experimentos existe un limite superior para MgO ó para Mg(OH)₂ de aproximadamente 75% de la cantidad estequiométrica para COOH y un limite inferior de isocianato de 30% de la cantidad estequiométrica para OH, aunque el limite superior para isocianato puede ser de 105% de la cantidad estequiométrica para OH. La presencia



1 de MgO ó de Mg(OH)₂ parece suprimir la tendencia hacia el espumado a niveles más altos de isocianato.

EJEMPLO VII

	<u>Compuesto P</u>	<u>Compuesto Q</u>
5		
	Resina (6)	58,2
	Jarabe acrilico(P-701,TE)	41,8
	Estearato de calcio(lu- bricante)	3,2
10	Carbonato cálcico(re- llenador)	170
	Hidroquinona(10% en etileno glicol)	0,15
	Mg (OH) ₂	1,36
	Poliisocianato (MDI)	---
15	Mg(OH) ₂ % de estequiomé- trico (COOH)	164%
	Isocianato% estequiomé- trico (OH)	---
	Viscosidad a 30°C	11x106
20	Viscosidad a 120°C	0,136x106
	Proporción $\frac{\text{Viscosidad a 30°C}}{\text{Viscosidad a 120°C}} =$	83,3
		64,0

25 Ninguna de las precedentes matrices P y Q fueron sa-
tisfactorias.La primera no contenia ningún MDI y la segun-
da contenia excesivo Mg(OH)₂.Como se observará los limites
de viscosidad para ambas matrices fueron excesivamente al-
tos.

30 Si está presente en el nivel superior de este alcan-
ce,óxido o hidróxido metálico, es decir,carca de 65% y el



1976

1 poliisocianato está presente cerca del nivel inferior de este alcance, es decir, 36%, se obtienen una sustancial mejora en el índice de viscosidad.

Si el nivel de óxido o hidróxido metálico es más bajo es decir, 40-50% que la cantidad estequiométrica para COOH y el nivel de poliisocianato es más alto, es decir, 50-70% de la cantidad estequiométrica, para OH, se alcanzan índices de viscosidad muy buenos y reproducibles.

10 A altos niveles de isocianato, por ejemplo de 100% o así, y bajos niveles de óxido o hidróxido metálico, es decir 30-35%, se realizan las ventajas del invento, pero no en la misma extensión como en los alcances preferidos.

EJEMPLO VIII

15 Fue evaluada resina (4) usando un agente espesador convencional (MgO) en comparación con el doble sistema espesador del invento. Se permitió proseguir la maduración durante 7 días a 35°C. Comparado con el Ejemplo III, compuesto G, también un sistema espesado doble, la cantidad de
20 MgO fue reducida al límite inferior de este invento y el isocianato fue aumentado al alcance superior.

	<u>Compuesto R</u>	<u>Compuesto S</u>
Resina (4)	58,2	58,2
25 Jarabe acrilico(P-701;TM)	41,8	41,8
Estearato de zinc(lubricante)	2,6	2,6
Carbonato de calcio(rellenador)	170	170
Hidroquinona(10% en etileno glicol)	0,15	0,15
30 MgO	0,810	0,184



79/6

1	Poliisocianato(Isonate 143L;TM)	-----	13,75
	MgO% de estequiometrico(COOH)	142%	32%
	Isocianato% de estequiometrico (OH)	-----	78%
5	Viscosidad a 30°C	102x106	85x106
	Viscosidad a 120°C	0,3x106	10x106
	Proporción $\frac{\text{Viscosidad a 30°C}}{\text{Viscosidad a 120°C}} =$	340	8,5

10 Como el nivel de óxido metálico se reduce, y se eleva el nivel de isocianato, no se observa mejora importante en la proporción de viscosidad a 30°C/viscosidad a 100°C; pero se observa una espumación incipiente. Un ulterior descenso en el nivel de MgO dió por resultado una indeseada formación de espuma durante la maduración. El ulterior aumento en niveles de isocianato a este nivel de MgO dió por resultado una espumación incrementada y dureza de matrices sin ulterior mejora en el índice de viscosidad.

EJEMPLO IX

20 Resina (6) (Marco G13021;TM) se evaluó interiormente usando MgO como único agente espesador convencional en comparación con el sistema del espesador único del presente invento. Los compuestos T y U son ambos matrices claras no rellenas, sobre las que se tomaron las mediciones relevantes de viscosidad. La resina (6) es como se define previamente en el Ejemplo V.

	<u>Compuesto T</u>	<u>Compuesto U</u>
Resina (6)	100	100
25 Estearato de zinc(lubricante)	2,7	2,7

30



1	Hidroquinona (10% en etileno glicol)	0,15	0,15
	MgO (Mod-T;TM)	2,8	0,6
	Poliisocianato(Isonate 143L)	---	4,4
	MgO% de estequiométrico(COOH)	164%	35,1%
5	Isocianato% de estequiométrico (OH)	---	72,2%
	Viscosidad a 30°C	50,0	14,0
	Viscosidad a 120°C	0,25	3,4
	Proporción $\frac{\text{Viscosidad a 30°C}}{\text{Viscosidad a 120°C}}$ =	200	4,1
10			

Como se observará de lo que precede, el compuesto U, que empleó el doble sistema espesador del presente invento, fue muy superior en cuanto al índice de viscosidad.

15

EJEMPLO X

Las precedentes matrices del Ejemplo I-Compuesto C; Ejemplo II-compuesto E;Ejemplo III-compuesto G;Ejemplo IV-compuesto I; Ejemplo V-Compuestos K y M;Ejemplo VI-Compuesto O;Ejemplo VIII-compuesto S y Ejemplo IX-Compuesto U se emplearon en la producción de compuestos de moldeo rellenados, la hidroquinona(usada en las matrices como un inhibidor, de modo que no ocurra ninguna polimerización de tipo A, debido a calor sólo) se había reemplazado por 1% de un iniciador de radical libre.Generalmente son los más adecuados los iniciadores de radical libre de peróxido. En este caso, se empleó 1% de peso de c-butilperbenzoato, basado en el peso de resina.Las matrices con catalizador añadido se mezclaron correspondientemente con fibra de

20

25

30



1970

-41-

1 de vidrio como fibra en cantidades hasta 70% y tan bajas
como 20% incluso tan bajas como 5 a 10% cuando se prepa-
raron composiciones de moldeo a granel. Las cantidades de
fibra alcanzan desde alrededor de 5 hasta alrededor de
5 25% para composiciones de moldeo a granel y desde alrede-
dor de 10 hasta alrededor de 70% de peso para composicio-
nes de moldeo de hoja.

10 El moldeo por la aplicación de calor y presión de la
manera usual a estas composiciones de moldeo, espesadas
con los sistemas espesadores dobles, demostró que las fi-
bras fueron humectadas adecuadamente y que la viscosidad
en su disminución no se hace excesiva durante la etapa
de moldeo y produce productos moldeados superiores no te-
niendo ninguna evidencia de oquedades, porosidad, agrieta-
15 miento y otras irregularidades de superficie, que carac-
terizan los productos moldeados conocidos de composicio-
nes de moldeo utilizando sistemas espesadores convencio-
nales, que experimentan una caída de viscosidad demasiado
20 grande a la aplicación de calor y presión durante el pro-
ceso de moldeo. La distribución de vidrio en los productos
moldeados, producidos de acuerdo con este invento, es ade-
más excelente, no existiendo evidencia de la pobre dis-
tribución de fibra, comúnmente experimentada con composi-
25 ciones de moldeo empleando óxidos metálicos o hidróxidos
metálicos como únicos espesadores.

EJEMPLO XI

30 Las anteriores matrices del ejemplo I-Compuesto C;
Ejemplo II-Compuesto E; Ejemplo III-Compuesto C; Ejemplo IV



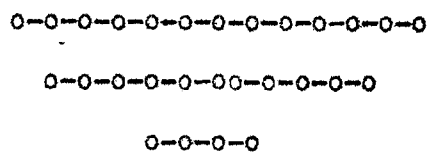
1 Compuesto I;Ejemplo V-Compuestos K y M;Ejemplo VI-Compues-
to O;Ejemplo VIII-Compuesto S; y Ejemplo IX-Compuesto U, se
emplean en la producción de compuestos de moldeo rellenos
siendo reemplazada la hidroquinona(Usada en las matrices
5 como un inhibidor, de modo que no ocurre polimerización
del tipo A, debido al calor solo) por 1% de peso de un ini-
ciador de radical libre.Son generalmente más adecuados los
iniciadores de radical libre de peróxido,.En este caso se
empleó 1% de peso de t-butilperbenzoato,basado en el peso
10 de resina.Las matrices con catalizador añadido se mezclan
correspondientemente con amianto o silicato de calcio(Wo-
llastonite;TM) como el rellenos en cantidades hasta 85%
y tan bajas como 50% cuando se preparan composiciones de
15 moldeo a granel.

El moldeo por la aplicación de calor y presión de la
manera usual en estas composiciones de moldeo,espesadas
con el doble sistema espesador,demostró que los rellena-
20 dores se humectan adecuadamente y que la viscosidad en su
disminución no resulta excesiva durante la fase de moldeo
y produce productos de moldeo superiores,no teniendo nin-
guna evidencia de oquedades,porosidad,agrietamientos u otras
irregularidades de superficie, que caracterizan los produc-
25 tos moldeados producidos de composiciones de moldeo uti-
lizando sistemas espesadores convencionales que experimen-
tan caída de viscosidad demasiado grande a la aplicación
de calor y de presión-durante el proceso de moldeo.La dis-
tribución de rellenos en los productos moldeados produ-
30 cidos de acuerdo con el invento, es además excelente, no



1 existiendo ninguna evidiencia de la pobre distribución de
rellenador comunmente experimentada con composiciones de
moldeo, que emplean óxidos metálicos o hidróxidos metáli-
cos como únicos espesadores.

5



10

15

20

25

30



N o t a

Este registro consta de las siguientes reivindicaciones.

1. - Procedimiento mejorado para la preparación de compuestos de moldeo de poliéster, comprendiendo (A) una resina de poliéster insaturada teniendo (1) una proporción de grupos hidroxilo a grupos carboxilo, entre alrededor de 5,7 y 0,8 y (2) un número de ácido de por lo menos 14 y, (3) un peso molecular medio entre alrededor de 800 y 5.000; (C) un monómero alifáticamente insaturado y (D) un catalizador de polimerización de radical libre, caracterizado porque se introduce dentro de dicha mezcla de reacción de compuestos de resina de poliéster, antes de curar (B) (1) un poliisocianato orgánico en una cantidad suficiente para reaccionar con por lo menos 30%, pero no más de 105% de los grupos hidroxilo presentes y (B) (2) un óxido e hidróxido metálico seleccionado del grupo consistente en óxidos e hidróxidos de calcio y magnesio en una cantidad suficiente para reaccionar con por lo menos 30%, pero no más de 75% de los grupos carboxilo presentes, para producir por ello una elevación controlable en viscosidad de dicho compuesto moldeador y un índice de viscosidad mejorado.

2. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque (B) (1) se introduce en una cantidad suficiente para reaccionar con por lo menos 30%, pero no más de 95% de los grupos hidróxilo presentes.

3. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se incluye tanto (a) fibra reforzadora, como



1 (b) rellенador inerte disperso en la misma.

4.-Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque dicha resina (A) tiene un número de ácido de
por lo menos 14 y un número de hidróxilo de por lo menos
5 14.-

5.-Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque dicha resina (A) tiene un número de ácido
entre alrededor de 14 y alrededor de 70.

10 6.-Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque dicha resina (A) tiene un número de ácido
entre alrededor de 14 y alrededor de 70 y un número de
hidroxilo entre alrededor de 14 y alrededor de 120.

15 7.-Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque dicha fibra reforzadora (a) está presente
en una cantidad de alrededor de 5 hasta alrededor de 25%
de peso para composiciones de moldeo a granel y alrededor
de 10 hasta alrededor de 70% de peso para composiciones
de moldeo de hoja.

20 8.-Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque dicha fibra reforzadora (a) está presente
en una cantidad de alrededor de 25 a 70% de peso.

25 9.-Procedimiento según la reivindicación 6, caracte-
rizado porque dicha fibra reforzadora (a) es fibra de vi-
drio.

30 10.-Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque dicho rellенador inerte (b) está presente
en una cantidad de alrededor de 85% de peso para composi-
ciones moldeadoras a granel.

25 NOV 1976

1 11.-Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha resina (A) tiene un peso molecular de alrededor de 900 a 3.500.

5 12.-Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho poliisocianato (B) (1) es 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI).

10 13.-Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho hidróxido metálico es hidróxido de magnesio.

14.-Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho poliisocianato (B) (1) es una mezcla de MDI y su aducto cíclico trifuncional, conteniendo enlaces de carbodiimida.

15 15.-Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho óxido metálico es óxido de magnesio.

20 16.-Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha composición incluye (F) un aditivo de baja contracción, consistente esencialmente en un polímero termoplástico, que es soluble en monómeros (C) estando presentes dicho aditivo de baja contracción en una cantidad de alrededor de 10 a 55 partes de peso por 100 partes de resina (A).

25 17.-Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el monómero (C) alifáticamente insaturado está presente en una cantidad para dar 0,5 a 2,5 moles de insaturación de monómero por mol de insaturación en resina (A).

30 18.-Procedimiento según la reivindicación 16, caracte-

25 NOV 1977

-47-

1 rizado porque el monómero (C) es estireno.

5 19.-Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador (D) está presente en una cantidad de por lo menos 0,1 parte por 100 partes de resina total (A) y monómero (C).

20.-Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho aglutinante está presente por lo menos en 10% de peso de dicha composición.

10 21.-Procedimiento según las reivindicaciones precedentes para producir una elevación controlable en viscosidad y un índice de viscosidad mejorado de un compuesto de poliéster no curado, comprendiendo dicho compuesto (A) una resina de poliéster insaturado, teniendo (1) una proporción de grupos hidroxilo a grupos carboxilo entre alrededor de 5,7 y 0,8 y (2) un número de ácido de por lo menos 14 y (3) un peso molecular medio entre alrededor de 800 y 5.000; por lo menos un (C) monómero alifáticamente insaturado y (D) un catalizador de polimerización de radical libre caracterizado por la etapa de introducir dentro de dicha mezcla de reacción de compuesto de resina de poliéster antes de curar (B) (1) un poliisocianato orgánico con una cantidad suficiente para reaccionar con por lo menos 20 30%, pero no más de 105% de los grupos hidróxilo presentes y (B) (2) un óxido o hidróxido metálico, seleccionado del grupo consistente en óxidos e hidróxidos de calcio y magnesio, en una cantidad suficiente para reaccionar por lo menos con 30%, pero no más de 75% de los grupos carboxilo 25 presentes. 30



1 22.-Procedimiento según la reivindicación 21, caracte-
rizado porque (b) (1) se introduce en una cantidad sufici-
ente para reaccionar con por lo menos 30% pero no más de
95% de los grupos hidroxilo preferidos.

5 23.-"Procedimiento mejorado para la preparación de
compuestos de moldeo de poliéster".

 Según se describe y reivindica en esta memoria des-
criptiva.

10 Se detalla e ilustra con los dibujos que se acompa-
ñan.

 Y cuya memoria descriptiva consta de 48 hojas de
texto, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus
caras.

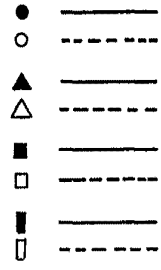
Madrid, 25 NOV 1976

CARLOS ROEB
P. P.

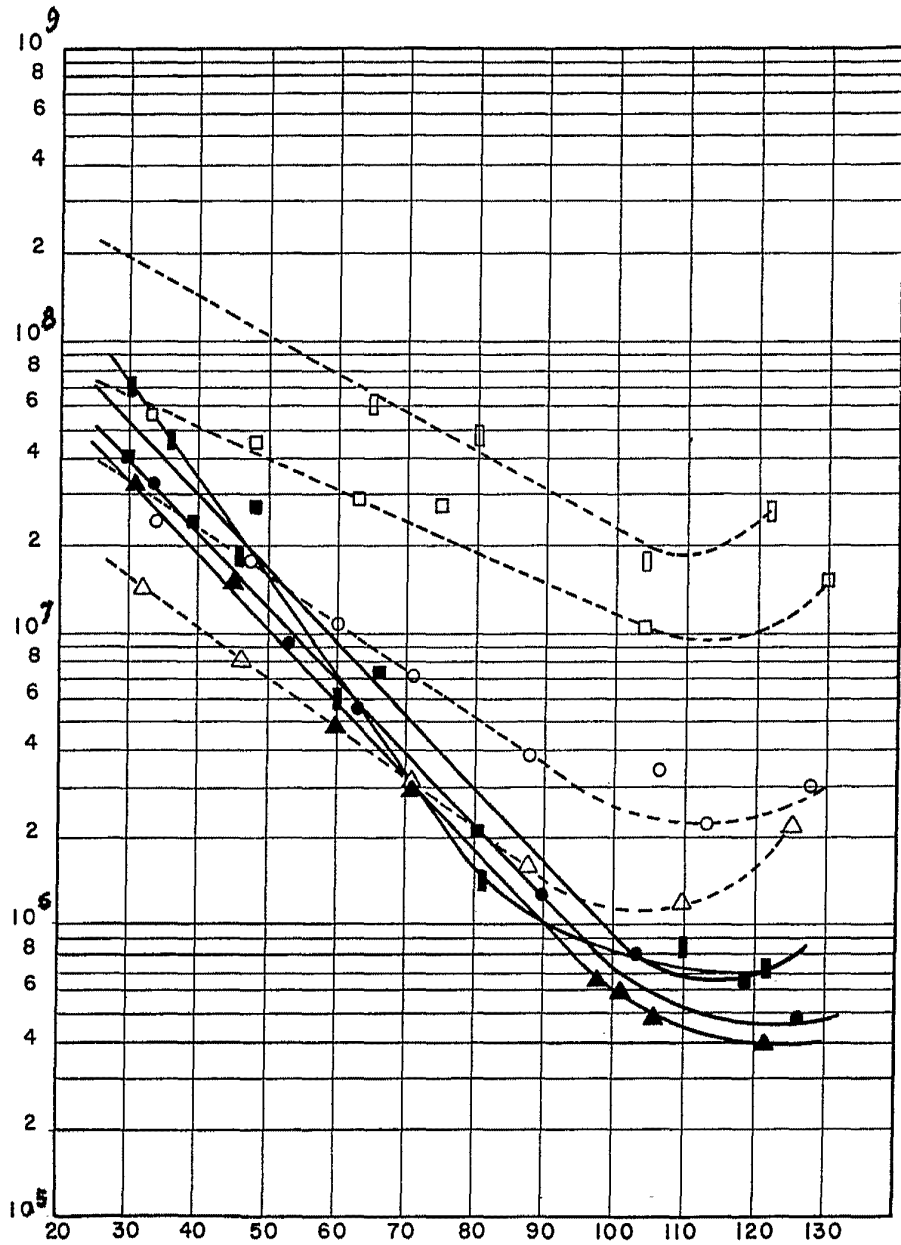
Fdo.: Pedro Mammoron

1
5
10
15
20
25
30

25 NOV 1976



A
C
D
E
F
G
H
I



ESCALA VARIABLE
CALCULO
P. P.

Fdo: Pedro Matamorón