

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

20 JUL. 1978

19 ES	21	465122	10 A1
22	FECHA DE PRESENTACION 15-12-77		



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C085	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
54 TITULO DE LA INVENCION UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN ARTICULO MOLDEADO DE RESINA REFORZADA CON FIBRA DE VIDRIO		
71 SOLICITANTE (2) NITTO BOSEKI CO., LTD.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE No 1, Aza Higashi, Gonome, Fukushima-shi, Fukushima- JAPON		
72 INVENTOR (ES) Osamu Yamamoto; Yoshiki Matsumoto; Hiromi Yamada y Keishin Takehara, todos de nacionalidad japonesa.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

RESUMEN DE LA INVENCION

Un procedimiento para la producción de un artículo moldeado de resina reforzada con fibra de vidrio, con propiedades superiores de transparencia y mecánicas y un tiempo de endurecido considerablemente acortado, que consiste en disolver alrededor de 10 a 50 partes en peso de un copolímero de acrilonitrilo y un hidrocarburo vinilaromático, (v.g. estireno) en alrededor de 90 a 50 partes en peso de un monómero seleccionado entre el grupo formado por ácido acrílico, un éster de ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres de ácido metacrílico y mezclas de los mismos para producir una resina líquida, impregnar las fibras de vidrio con la resina líquida y endurecer la resina líquida con la que están impregnadas las fibras de vidrio.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. Campo de la Invención

Esta invención se refiere a un procedimiento para la producción de un artículo moldeado transparente de una resina reforzada con fibra de vidrio, utilizando una resina líquida constituida principalmente por ácido acrílico, un éster de ácido acrílico, ácido metacrílico, un éster de ácido metacrílico o una mezcla de los mismos, siendo un ejemplo típico el metacrilato de metilo.

2. Descripción de la técnica anterior

Frecuentemente se han utilizado en el exterior, como artículos moldeados laminares, ciertos artículos moldeados de resinas reforzadas con fibra de vidrio, obtenidos por impregnación de fibras de vidrio con una resina líquida constituida principalmente por metacrilato de metilo y endurecimiento de la resina líquida impregnada. Se conoce una técnica

1 para obtener un artículo moldeado transparente de resina re-  
forzada con fibra de vidrio que consiste en hacer que el índi-  
ce de refracción de la resina se corresponda con el del vi-  
drio que forma las fibras. Un método de este tipo puede poner-  
5 se en práctica copolimerizando metacrilato de metilo y un hi-  
drocarburo vinilaromático. Como resultado de ello, el copolí-  
mero así obtenido tiene un índice de refracción que oscila  
entre 1,49 y 1,60 y, por lo tanto, es posible ajustar el índi-  
ce de refracción del copolímero al de las fibras de vidrio,  
10 como describe, por ejemplo, R.B. Beevers, Trans. Faraday Soc.,  
58. 1465 (1962). Sin embargo, como la velocidad de reacción  
del hidrocarburo vinilaromático es lenta, la copolimerización  
del metacrilato de metilo con el hidrocarburo vinilaromático  
no transcurre fácilmente y la solución viscosa para la impreg-  
15 nación de fibras de vidrio obtenida polimerizándolos parcial-  
mente (es decir, una resina líquida) presenta un tiempo de  
endurecimiento largo. Este ha sido el defecto del método de  
obtención de productos resinosos reforzados con fibra de  
vidrio.

#### COMPENDIO DE LA INVENCION

20 Un objeto de esta invención, por lo tanto, es propor-  
cionar un procedimiento para la preparación de productos de  
resina reforzada con fibra de vidrio que presentan propieda-  
des mecánicas superiores, dentro de periodos de endurecimien-  
25 to mucho más cortos, sin perjuicio de la transparencia de los  
productos.

30 Por consiguiente, esta invención proporciona un proce-  
dimiento para la producción de un artículo moldeado de una re-  
sina reforzada con fibra de vidrio, que consiste en disolver  
alrededor de 10 a 50 partes en peso de un copolímero de apro-

1 ximadamente 10 a 50 % en peso de acrilonitrilo y aproximada-  
mente 90 a 50 % en peso de un hidrocarburo vinilaromático  
en alrededor de 90 a 50 partes en peso de un monómero selec-  
5 cionado entre el grupo formado por ácido acrílico, un éster  
de ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres de ácido meta-  
crílico y mezclas de los mismos para producir una resina lí-  
quida, impregnar las fibras de vidrio con la resina líquida  
resultante y después endurecer la resina líquida con la que  
están impregnadas las fibras de vidrio.

10 DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

De acuerdo con esta invención, puede conseguirse la co-  
rrespondencia del índice de refracción de la resina con el  
de las fibras de vidrio mediante el uso de la resina líquida  
que se obtiene disolviendo un copolímero con un elevado índi-  
15 ce de refracción en un monómero seleccionado entre el grupo  
formado por ácido acrílico, ésteres de ácido acrílico, áci-  
do metacrílico, ésteres de ácido metacrílico y mezclas de  
los mismos. Además, para endurecer la resina líquida con la  
que están impregnadas las fibras de vidrio dentro de periodos  
20 de tiempo cortos, el procedimiento consiste en utilizar un  
llamado jarabe polimérico obtenido disolviendo el copolímero  
en un monómero seleccionado entre ácido acrílico, ésteres de  
ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres de ácido metacrí-  
lico y mezclas de los mismos. Como el copolímero utilizado en  
25 este momento es un polímero de hidrocarburo vinilaromático  
modificado con acrilonitrilo, del que es un ejemplo típico  
un copolímero de acrilonitrilo/estireno, el parámetro de so-  
lubilidad (calculado a partir de la ecuación de Small) del  
polímero se hace igual o superior al parámetro de solubilidad  
30 del ácido acrílico, del éster de ácido acrílico, del ácido me

1           tacrílico o del éster de ácido metacrílico. Esto evita la  
difusión de la luz causada por las diferencias de índices de  
refracción debidas a la separación de fases entre el políme-  
ro disuelto y el polímero obtenido por polimerización del  
5           monómero en la resina líquida. Por lo tanto, pueden obtener-  
se productos transparentes de resina reforzada con fibra de  
vidrio.

10           Para obtener productos moldeados de resina con una  
transparencia especialmente buena por el procedimiento de  
esta invención, es necesario emplear polímeros con un pará-  
metro de solubilidad calculado, como el descrito anteriormen-  
te, de alrededor de 9,30 como mínimo. Se ha confirmado, sin  
embargo, que también puede conseguirse el grado de transpa-  
rencia requerido para uso en los paneles de plástico emplea-  
dos en los invernaderos mediante polímeros con un parámetro  
15           de solubilidad alrededor de 9,25. El límite superior para el  
parámetro de solubilidad calculado no es especialmente críti-  
co pero cuando la longitud de cadena de la unidad acriloni-  
trílica en el copolímero es demasiado larga, tiene lugar en  
la etapa de endurecimiento una ciclación intramolecular que  
20           causa problemas en la práctica.

25           El parámetro de solubilidad calculado de un copolímero  
de acrilonitrilo/estireno, que es un ejemplo típico del copo-  
límero de acrilonitrilo/hidrocarburo vinilaromático empleado  
en esta invención, es 9,25, 9,35 y 9,63, respectivamente,  
cuando el contenido en acrilonitrilo es de 10, 20 y 30 % en  
peso. Por lo tanto, el parámetro de solubilidad del copolí-  
mero tiene tendencia a aumentar a medida que aumenta el con-  
tenido de acrilonitrilo. Puede conseguirse una transparencia  
30           factible cuando el contenido en acrilonitrilo es alrededor

1 del 10 % en peso.

5 Si el contenido en acrilonitrilo del copolímero es superior al 50 % en peso aproximadamente, aumenta la secuencia de la longitud de cadena de la unidad acrilonitrílica y se produce ciclación intramolecular en la etapa de endurecimiento realizada después de impregnar las fibras de vidrio con la resina líquida, perturbando así la transparencia del producto final. Además, el contenido en estireno del copolímero disminuye naturalmente y el índice de refracción del polímero debe ser ajustado solamente dentro de estrechos límites. Por lo tanto, es difícil ajustar el índice de refracción del polímero cuando se emplea más de alrededor del 50 % en peso de acrilonitrilo.

10

15 Si la concentración del copolímero de acrilonitrilo/hidrocarburo vinilaromático en la resina líquida utilizada en esta invención es superior al 50 % en peso aproximadamente, la viscosidad de la resina líquida es alta y es difícil de manipular. Por lo tanto, debe evitarse la preparación de una resina líquida de concentración demasiado alta. Sin embargo, para ajustar el índice de refracción del producto resinoso endurecido a un valor próximo al índice de refracción (1,51 a 1,55) de las fibras de vidrio y evitar la obtención de productos no transparentes de resina reforzada con fibra de vidrio a causa de la diferencia entre el índice de refracción de las fibras de vidrio y el de la resina que las impregna, el hidrocarburo vinilaromático agregado para ajustar el índice de refracción de la resina líquida (obtenida disolviendo un copolímero de acrilonitrilo/hidrocarburo vinilaromático en ácido acrílico, un éster de ácido acrílico, ácido metacrílico, un éster de ácido metacrílico o una mezcla de los

20

25

30

1 mismos) debe estar presente en una proporción de alrededor  
del 5 % en peso como mínimo en la resina líquida. Se ha com-  
probado que, a la vista de la cantidad de hidrocarburo vinil-  
aromático requerida, la concentración del copolímero de acri-  
5 lonitrilo/hidrocarburo vinilaromático en la resina líquida  
debe ser alrededor del 10 % en peso como mínimo. Se ha encon-  
trado, por ejemplo, que una resina líquida obtenida disol-  
viendo un copolímero de acrilonitrilo/estireno (relación de  
monómeros 50:50 en peso) a una concentración de alrededor  
10 del 10 % (siendo la concentración de estireno alrededor del  
5 % en peso) en metacrilato de metilo, presenta un índice de  
refracción de 1,505 aproximadamente y que un producto de re-  
sina reforzada con fibra de vidrio, obtenido empleando esta  
resina líquida, tiene una transparencia útil para aplicacio-  
15 nes prácticas tales como paneles de plástico en invernaderos.

Una resina líquida constituida por una solución al 50 %  
en peso (la máxima viscosidad desde el punto de vista de ma-  
nipulación de la resina líquida, con una viscosidad adecuada  
que oscila aproximadamente entre 3 y 7 poises a la temperatu-  
20 ra de impregnación) de un copolímero de acrilonitrilo/estire-  
no (relación de monómeros 10:90 en peso) tiene un índice de  
refracción de 1,535 aproximadamente y una resina líquida cons-  
tituida por una solución al 50 % en peso de un copolímero  
de acrilonitrilo/estireno (relación de monómeros 50:50 en  
25 peso) tiene un índice de refracción de 1,516 aproximadamen-  
te. Como se utilizan fibras de vidrio con un índice de refrac-  
ción relativamente bajo, próximo a 1,510, como materiales re-  
forzantes para artículos moldeados de este tipo, pueden ob-  
tenerse productos de resina endurecida de un elevado índice  
30 de refracción del grado deseado en esta invención incluso si

1 la cantidad del hidrocarburo vinilaromático se limita dentro  
del intervalo donde la manipulación de la resina líquida es  
sencilla, es decir, incluso si la concentración del copolíme-  
ro de acrilonitrilo/hidrocarburo vinilaromático en la resina  
5 líquida se limita a no más de alrededor del 50 % en peso.

Los hidrocarburos vinilaromáticos adecuados que pueden  
utilizarse en esta invención son hidrocarburos aromáticos  
que contienen un grupo vinilo directamente unido al anillo  
aromático y que es copolimerizable con acrilonitrilo. Los hi-  
drocarburos vinilaromáticos adecuados para uso en esta inven-  
10 ción son estireno, viniltolueno, vinilxileno,  $\alpha$ -metilestireno  
y similares.

El monómero para disolver el copolímero de acrilonitri-  
lo/hidrocarburo vinilaromático puede ser ácido acrílico, acri-  
lato de etilo, acrilato de hidroxietilo, ácido metacrílico,  
15 metacrilato de butilo y metacrilato de metilo. Estos monóme-  
ros pueden utilizarse individualmente o como mezclas de dos  
o más de ellos. Entre ellos, el metacrilato de metilo es el  
más adecuado en la práctica.

20 Como se ha descrito antes, de acuerdo con esta inven-  
ción se impregnan las fibras de vidrio con una resina líqui-  
da obtenida disolviendo alrededor de 10 a 50 partes en peso  
de un copolímero de acrilonitrilo/hidrocarburo vinilaromático,  
que contiene alrededor de 10 a 50 % en peso de acrilonitrilo  
25 y alrededor de 90 a 50 % en peso de un hidrocarburo vinilaro-  
mático, en alrededor de 90 a 50 partes de ácido acrílico,  
ésteres de ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres de áci-  
do metacrílico o mezclas de los mismos. Así, la resina impreg-  
nada contiene el hidrocarburo vinilaromático en un estado po-  
30 limérico, que no retrasa el endurecimiento de la resina líquida.

1 Por ello, la velocidad de endurecimiento de la resina líquida  
después de la impregnación puede ser disminuída suficien-  
5 temente en comparación con el caso de una resina líquida pre-  
polimerizada con monómero convencional. Esto aumenta consi-  
derablemente la productividad del proceso en las operaciones  
comerciales.

10 Las fibras de vidrio adecuadas que pueden utilizarse  
en esta invención son las del tipo denominado "vidrio quími-  
co" que contiene una cantidad sustancial de óxidos de metales  
alcalinos con un índice de refracción relativamente bajo,  
próximo a 1,510. El cabo de fibras de vidrio que se utiliza  
en esta invención contiene alrededor de 200 filamentos, con  
un diámetro de la fibra de unos 4,5  $\mu$ m y se corta en trozos  
de 2" (5,1 cm) para facilitar la manipulación.

15 El tiempo de endurecimiento de la resina líquida con  
la que se impregnan las fibras de vidrio puede ser disminu-  
do, naturalmente, utilizando los medios generalmente emplea-  
dos para provocar el endurecimiento de las resinas, por ejem-  
plo aumentando la reactividad de la resina por adición a la  
20 composición de un catalizador como peróxido de benzóilo,  
peróxido de acetilo y peroxipivalato de t-butilo, que puede  
ser empleado en pequeñas cantidades para endurecer la resina  
líquida, o elevando la temperatura hasta unos 50-80°C o uti-  
lizando un agente de transferencia de cadena. El agente de  
25 transferencia de cadena aquí empleado puede reducir el peso  
molecular del polímero resultante y, como resultado de ello,  
la viscosidad de la resina líquida no aumenta. Así, es posi-  
ble preparar una resina líquida con una viscosidad relativa-  
mente baja que contiene una gran proporción de polímero. El  
30 tiempo de endurecimiento puede disminuir todavía más emplean-

1 do un monómero polifuncional en combinación con la resina para provocar un efecto de gelificación y realizar positivamente una reacción de entrecruzado tridimensional. Se prefiere un tiempo de endurecimiento corto.

5 Los agentes de transferencia útiles para ser utilizados en general son los alquilmertaptanos como el n-dodecilmercaptano, isopropilmercaptano y n-butilmercaptano; arilmercaptanos como tiofenol, tiocresol y tionaftol y compuestos de azufre que contienen un hidrógeno activo como ácido tioglicólico y sus ésteres. La cantidad efectiva de agente de transferencia de cadena es alrededor de 0,1 a 1,0 partes en peso por 100 partes en peso de monómero.

10 Son ejemplos de monómeros polifuncionales adecuados que pueden emplearse el dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, trimetacrilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de etileno, diacrilato de etilenglicol, triacrilato de trimetiloletano, dimetacrilato de 1,3-butileno, metacrilato de glicidilo, metacrilato de tetrahidrofurfurilo, divinilbenceno, cianurato de trialilo e isocianurato de trialilo. Entre estos compuestos, son especialmente eficaces el dimetacrilato de 1,3-butileno, el dimetacrilato de etileno y el trimetacrilato de trimetilolpropano. Sin embargo, no es esencial el uso de dicho monómero polifuncional como agente de entrecruzamiento.

15  
20  
25 En esta invención, al disolver el monómero en la resina líquida de la composición antes descrita, puede polimerizarse parcialmente por adición de una pequeña cantidad de un catalizador como peróxido de benzofilo, azo-bis-isobutironitrilo, etc. El monómero polifuncional puede emplearse con iguales resultados antes o después de la polimerización parcial

30

1 de la resina líquida.

5 Cuando la cantidad de monómero polifuncional llega hasta el 5 % en peso aproximadamente, se provoca un acortamiento del tiempo de endurecimiento que depende de la cantidad empleada y que no afecta adversamente a las características mecánicas del producto endurecido. Si la cantidad de monómero polifuncional es superior al 5 % en peso aproximadamente, el producto endurecido se vuelve frágil. Por lo tanto, es necesario restringir la cantidad de monómero polifuncional dentro de los límites de hasta el 5 % en peso aproximadamente, calculado sobre el monómero empleado. En general, cuando se emplea este agente de entrecruzamiento en una proporción de alrededor del 5 % en peso, el tiempo de endurecimiento de la resina líquida prepolimerizada con monómero, que es generalmente alrededor de 30 minutos en ausencia de este agente de entrecruzamiento, puede reducirse hasta unos 20-22 minutos. Se ha confirmado que el tiempo de endurecimiento para el jarabe polimérico empleado en esta invención, bajo las mismas condiciones, puede reducirse hasta unos 8-10 minutos desde unos 16 minutos mediante el uso del monómero polifuncional.

15 Para obtener una buena resistencia mecánica en un panel de plástico reforzado con fibra de vidrio producido de acuerdo con esta invención, las fibras de vidrio se emplean generalmente en una proporción de alrededor de 20 a 30 partes en peso, calculadas sobre 100 partes en peso de la resina líquida.

25 Los siguientes ejemplos experimentales y ejemplos experimentales comparativos se dan para ilustrar con detalle la síntesis de la resina líquida que forma la base del descubri

30

1 miento del procedimiento de obtención de productos resinosos  
reforzados con fibra de vidrio de acuerdo con esta invención  
y las diversas propiedades de los productos endurecidos obte-  
nidos empleando 1 parte en peso de peroxipivalato de t-buti-  
5 lo, como iniciador de la polimerización, por 100 partes en  
peso de la resina líquida en comparación con la síntesis de  
una resina líquida que utiliza un método convencional y con  
las propiedades del producto endurecido obtenidas endurecien-  
do la resina líquida. Salvo indicación en contrario, todas  
10 las partes, porcentajes, relaciones y similares se dan en  
peso.

En los ejemplos experimentales, y en los ejemplos expe-  
rimentales comparativos dados a continuación, las diversas  
propiedades descritas se midieron utilizando los métodos si-  
15 guientes.

Peso molecular promedio del polímero por medida de la visco-  
sidad

Se mide empleando un viscosímetro capilar Ostwald con  
benceno (25°C) como disolvente del sistema metacrilato de me-  
20 tilo/estireno y dimetilformamida (25°C) como disolvente del  
sistema metacrilato de metilo/estireno/acrilonitrilo.

Grado de polimerización

Se mide por un método de precipitación empleando aceto-  
na (buen disolvente)-metanol (mal disolvente).

25 Viscosidad

Se mide con un viscosímetro corriente del tipo BM (pro-  
ducto de Tokyo Keiki K.K.), utilizando un rotor n°2 a una ve-  
locidad de 30 rpm.

Tiempo de endurecimiento

30 El tiempo requerido para endurecer una mezcla de 100 par

1 tes de cada una de las resinas líquidas y 1 parte de peroxi-  
pivalato de t-butilo se mide empleando un calorímetro dife-  
rencial de barrido (producto de la Perkin-Elmer Company) a  
65°C.

5 Transparencia

Evaluada por observación visual a simple vista.

Transmitancia de la luz

10 La transmitancia de la luz a una longitud de onda de  
350 mμ que se mide empleando un espectrofotómetro de doble  
rayo (producto de la Shimadzu Seisakusho K.K.).

Índice de refracción

Medido a 25°C empleando un refractómetro Abbe (produc-  
to de la Shimadzu Seisakusho K.K.).

15 Resistencia a la flexión

Medida con un aparato tensil ("Tensilon", producto de  
la Toyo Baldwin Co., Ltd.) empleando una pieza de ensayo con  
una anchura de 20 mm, una longitud de 50 mm y un espesor de  
1 mm.

20 Resistencia a la tracción

Medida con un aparato tensil ("Tensilon") empleando  
una pieza de ensayo en forma de haltera con una anchura de  
5 mm (anchura central, 3 mm), una longitud de 100 mm y un  
espesor de 1 mm.

25 Resistencia a la intemperie

Una muestra de ensayo se expone a un interperómetro  
(producto de la Suga Tester Co., Ltd.) durante 400 horas y  
después se observa visualmente el cambio de color de la  
muestra.

30 EJEMPLO EXPERIMENTAL 1

De acuerdo con la Operación n° 1 mostrada en la Tabla I,

1 se carga en un reactor una mezcla monomérica de 10 partes en  
peso de acrilonitrilo y 90 partes en peso de estireno, 0,1  
partes en peso de peroxipivalato de t-butilo como iniciador  
de la polimerización y 0,6 partes en peso de n-dodecilmercap-  
5 tano como agente de transferencia de cadena y se hace reac-  
cionar a 60°C para producir un pre-copolímero de acrilonitri-  
lo y estireno con un peso molecular promedio de 70.000, calcu-  
lado por medida de la viscosidad.

10 A 25 partes en peso del prepolímero resultante se agre-  
gan 75 partes en peso de metacrilato de metilo y 0,05 partes  
en peso de azo-bis-isobutironitrilo como iniciador de la po-  
limerización y estos materiales se hacen reaccionar en un  
reactor para producir una resina líquida con un grado de po-  
limerización de 31-33 % y una viscosidad de 5,5 poises (25°C)  
15 para uso en esta invención.

Después se agrega peroxipivalato de t-butilo en una  
proporción de 1 parte en peso por 100 partes en peso de la  
resina líquida. La mezcla se vierte en un molde en forma de  
placa plana y se calienta a unos 65°C durante 16 minutos pa-  
20 ra formar un producto de resina endurecida con un espesor de  
1 mm aproximadamente.

La repetición de estos procedimientos confirma que el  
endurecimiento de la resina líquida termina al cabo de 15 a  
17 minutos.

25 Los productos de resina endurecida resultantes son se-  
mitransparentes pero suficientemente transparentes para que  
puedan ser empleados como placas transparentes en aplicacio-  
nes prácticas. El producto presenta una transmitancia de la  
luz a 350 m $\mu$  de 82 a 83 %, un índice de refracción de 1,513,  
30 una resistencia a la flexión de 10 a 12 kg/mm<sup>2</sup> y una resisten

1           cia a la tracción de 5 a 7 kg/mm<sup>2</sup>.

5           Las proporciones de los monómeros empleados para formar las resinas líquidas y las características de los productos de resina endurecida en éste y en los otros ejemplos experimentales se encuentran en la Tabla I.

EJEMPLOS EXPERIMENTALES 2 a 4

10           En las Operaciones núms. 2 a 4 de la Tabla I, se carga en un reactor una mezcla monomérica de acrilonitrilo y estireno en las proporciones indicadas en la Tabla I, 0,1 partes en peso de peroxipivalato de t-butilo como iniciador de la polimerización y opcionalmente 0,6 partes en peso de n-dodecilmercaptano como agente de transferencia de cadena y se hace reaccionar a 60°C para producir un pre-copolímero de acrilonitrilo/estireno.

15           A 25 partes en peso del prepolímero se añaden 75 partes en peso de metacrilato de metilo y opcionalmente 0,05 partes en peso de azo-bis-isobutironitrilo como iniciador de la polimerización. Estos materiales se hacen reaccionar en un reactor o se dejan en reposo mezclados. Se obtienen resinas líquidas con los grados de polimerización y las viscosidades indicados en la Tabla I.

20           Después se agrega peroxipivalato de t-butilo en la proporción de 1 parte en peso por 100 partes en peso de la resina líquida y la mezcla se vierte en un molde en forma de placa plana y se calienta a unos 65°C durante cada uno de los periodos indicados en la Tabla I para obtener productos de resina endurecida con un espesor de 1 mm aproximadamente y muy buena transparencia.

25           En estos ejemplos, se ha omitido el uso de un monómero polifuncional como agente de entrecruzamiento capaz de reducir

1 cir el tiempo de endurecimiento de las resinas líquidas. Sin  
embargo, como se ha dicho antes, el uso conjunto de una can-  
tidad adecuada de un monómero polifuncional puede reducir el  
tiempo de endurecimiento (16 a 19 minutos) de las resinas  
5 líquidas hasta unos 8-10 minutos.

La Tabla I pone de manifiesto que las características  
de resistencia mecánica de los productos endurecidos obteni-  
dos a partir de las resinas líquidas empleadas en esta inven-  
ción son algo mejores que las de los productos endurecidos  
10 obtenidos en los ejemplos experimentales comparativos (méto-  
do convencional) que se darán más adelante y que, cuando los  
productos endurecidos se encuentran en forma de placa, estos  
son flexibles y por lo tanto plegables cuando se doblan. De-  
bido a esta característica, pueden diseñarse paneles de plás-  
15 tico para invernaderos, que constituyen una importante apli-  
cación de los productos en forma de placa de este tipo para  
la intemperie, con una cierta curvatura y es posible la ope-  
ración de inserción o montaje del producto en forma de placa  
por doblado del mismo. Por consiguiente, los productos de re-  
sina reforzada con fibra de vidrio obtenidos mediante esta in-  
20 vención son muy útiles en aplicaciones comerciales.

EJEMPLOS EXPERIMENTALES COMPARATIVOS 1 a 3

En las Operaciones núms. 5 a 7 de la Tabla I, se carga  
25 en un reactor una mezcla monomérica de metacrilato de metilo.  
y cada uno de los hidrocarburos vinilaromáticos indicados en  
la Tabla I, en las proporciones indicadas, 0,05 partes en pe-  
so de azo-bis-isobutironitrilo como iniciador de la polimeri-  
zación y 0,6 partes en peso de n-dodecilmercaptano como agen-  
te de transferencia de cadena y se hace reaccionar a 80°C pa-  
30 ra producir un jarabe monomérico con un peso molecular prome-

1            dio de 50.000.

5            Después se agrega peroxipivalato de t-butilo en una proporción de 1 parte en peso por 100 partes en peso de la resina líquida prepolimerizada con monómero. La mezcla se  
10            vierte en un molde en forma de placa plana de la misma forma que en los Ejemplos Experimentales 1 a 4 y se calienta a unos 65°C para obtener productos de resina endurecida con un espesor de 1 mm aproximadamente. Como se indica en la Tabla I, el tiempo de endurecimiento requerido fué superior a 30 minutos en todos los casos. La resistencia a la flexión y la resistencia a la tracción de estos productos eran inferiores a las de los productos obtenidos en los Ejemplos Experimentales 1 a 4.

15            EJEMPLOS EXPERIMENTALES COMPARATIVOS 4 y 5

20            En las Operaciones núms. 8 y 9 de la Tabla I, se prepara un prepolímero de estireno y se mezcla con metacrilato de metilo en las proporciones indicadas en dicha tabla. La mezcla se calienta opcionalmente en un reactor, obteniéndose resinas líquidas. Después se agrega peroxipivalato de t-butilo en una proporción de 1 parte en peso por 100 partes en peso de cada resina líquida. La mezcla se vierte en un molde en forma de placa plana y se calienta a unos 65°C para obtener productos de resina endurecida con un espesor de 1 mm aproximadamente.

25            Como puede verse en los resultados de la Tabla I, el tiempo de endurecimiento requerido puede ser reducido a unos 15-20 minutos. Sin embargo, los productos resultantes de resina endurecida presentan todos ellos zonas turbias blancas y no pueden formarse los productos transparentes deseados en  
30            esta invención.

TABLA I

	Experimental									Experimental Comparativo								
	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14	Ej. 15			
Operación n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9									
Sistema de polimerización de la resina líquida	Polímero- monómero	Polímero- monómero	Polímero- monómero	Polímero- monómero	Polímero- monómero	Polímero- monómero	Polímero- monómero	Polímero- monómero	Polímero- monómero									
Proporción de los constituyentes de la resina líquida (% en peso)	MMA:ST:AN 75:22,5:2,5	MMA:ST:AN 75:20:5	MMA:ST:AN 75:18,5: 6,5	MMA:ST:AN 75:17,5: 7,5	MMA:ST:AN 80:20	MMA:ST:EA 60:20:20	MMA:VI 80:20	MMA:ST 70:30	MMA:ST 80:20									
<u>Condiciones de reacción</u>																		
Acrilonitrilo (AN)	10	20	25	30	-	-	-	-	-									
Acrilato de etilo (EA)	-	-	-	-	-	20	-	-	-									
Viniltolueno (VT)	-	-	-	-	-	-	20	-	-									
Estireno (ST)	90	80,4	75	70	20	20	-	100	100									
Metacrilato de metilo (MMA)	-	-	-	-	80	60	80	-	-									
Azo-bis-isobutironitrilo	-	-	-	-	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05									
Peroxiplivalato de t-butilo	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	-	-	-									
n-Dodécilmercaptano	0,6	0,6	-	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6									
Temperatura de reacción (°C)	60	60	60	60	80	80	80	100	100									
Peso molecular promedio del polímero, medida de viscosidad	70.000	70.000	250.000	70.000	50.000	50.000	50.000	50.000	50.000									
<u>Condiciones de preparación de la resina líquida</u>																		
Prepolímero	25	25	25	25	-	-	-	30	20									
Metacrilato de metilo	75	75	75	75	-	-	-	70	80									
Azo-bis-isobutironitrilo	0,05	0,05	-	0,05	-	-	-	-	0,05									
n-Dodécilmercaptano	-	-	-	-	-	-	-	-	-									
Temperatura de reacción (°C)	80	80	-	80	-	-	-	-	80									
<u>Propiedades de la resina líquida</u>																		
Grado de polimerización (%)	31-33	30-32	25	29-31	34-36	34-36	34-36	30	34-36									
Viscosidad (poises a 25°C)	5,5	5,5	6,0	5,5	5,0	4,8	5,2	4,5	5,5									

1

5

10

15

20

25

30

TABLA I

		Experimental			
		Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
		1	2	3	
1					
5	Operación n°				
	Sistema de polimerización de la resina líquida	Polímero- monómero	Polímero- monómero	Polímero- monómero	Polí- monó
	Proporción de los constituyentes de la resina líquida (% en peso)	MMA:ST:AN 75:22,5:2,5	MMA:ST:AN 75:20:5	MMA:ST:AN 75:18,5: 6,5	MM 75
10	<u>Condiciones de reacción</u>				
	Acrilonitrilo (AN)	10	20	25	3
	Acrilato de etilo (EA)	-	-	-	-
	Viniltolueno (VT)	-	-	-	-
	Estireno (ST)	90	80	75	7
15	Metacrilato de metilo (MMA)	-	-	-	-
	Azo-bis-isobutironitrilo	-	-	-	-
	Peroxipivalato de t-butilo	0,1	0,1	0,1	
	n-Dodecilmercaptano	0,6	0,6	-	
	Temperatura de reacción (°C)	60	60	60	6
20	Peso molecular promedio del polímero, medida de viscosidad	70.000	70.000	250.000	70.0
	<u>Condiciones de preparación de la resina líquida</u>				
	Prepolímero	25	25	25	2
	Metacrilato de metilo	75	75	75	7
25	Azo-bis-isobutironitrilo	0,05	0,05	-	
	n-Dodecilmercaptano	-	-	-	
	Temperatura de reacción (°C)	80	80	-	8
	<u>Propiedades de la resina líquida</u>				
	Grado de polimerización (%)	31-33	30-32	25	29
30	Viscosidad (poises a 25°C)	5,5	5,5	6,0	

TABLA I

Experimental				Experimental Comparativo				
Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5
1	2	3	4	5	6	7	8	9
ero- ero	Polímero- monómero	Polímero- monómero	Polímero- monómero	Monómero	Monómero	Monómero	Polímero- monómero	Polímero- monómero
ST:AN 5:2,5	MMA:ST:AN 75:20:5	MMA:ST:AN 75:18,5: 6,5	MMA:ST:AN 75:17,5: 7,5	MMA:ST 80:20	MMA:ST:EA 60:20:20	MMA:VT 80:20	MMA:ST 70:30	MMA:ST 80:20
0	20	25	30	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	20	-	-	-
-	-	-	-	-	-	20	-	-
10	80	75	70	20	20	-	100	100
-	-	-	-	80	60	80	-	-
-	-	-	-	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	-	-	-
0,6	0,6	-	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
50	60	60	60	80	80	80	100	100
10	70.000	250.000	70.000	50.000	50.000	50.000	50.000	50.000
25	25	25	25	-	-	-	30	20
75	75	75	75	-	-	-	70	80
0,05	0,05	-	0,05	-	-	-	-	0,05
-	-	-	-	-	-	-	-	0,3
80	80	-	80	-	-	-	-	80
33	30-32	25	29-31	34-36	34-36	34-36	30	34-36
5,5	5,5	6,0	5,5	5,0	4,8	5,2	4,5	5,5

TABLA I (continuación)

	Experimental					Experimental Comparativo				
	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	
<u>Propiedades de la resina líquida</u>										
Tiempo de endurecimiento (minutos)	16	17	19	18	34	32	31	19	15	
<u>Propiedades de los productos endurecidos</u>										
Transparencia	Semitransparente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Turbio con zonas blancas	Turbio con zonas blancas	
Transmitancia de la luz a 350 mμ (%)	82-83	82-83	82-83	80-81	82-83	82-83	81-82	-	-	
Índice de refracción	1,513	1,511	1,510	1,509	1,512	1,511	1,512	-	-	
Resistencia a la flexión (kg/mm <sup>2</sup> )	10-12	11-13	11-13	12-13	10-12	10-12	9-11	9-11	9-11	
Resistencia a la tracción (kg/mm <sup>2</sup> )	5-7	6-8	6-8	7-8	5-7	5-7	5-7	5-7	5-7	

1

5

10

15

20

25

30

1

TABLA I (continuación)

5

Propiedades de la resina líquida

	<u>Experimental</u>				
	<u>Ej. 1</u>	<u>Ej. 2</u>	<u>Ej. 3</u>	<u>Ej. 4</u>	<u>Ej. 5</u>
Tiempo de endurecimiento (minutos)	16	17	19	18	3

Propiedades de los productos endurecidos

<u>Transparencia</u>	<u>Semitransparente</u>	<u>Excelente</u>	<u>Excelente</u>	<u>Excelente</u>	<u>Excelente</u>
Transmitancia de la luz a 350 mμ (%)	82-83	82-83	82-83	80-81	82-83
Índice de refracción	1,513	1,511	1,510	1,509	1,511
Resistencia a la flexión (kg/mm <sup>2</sup> )	10-12	11-13	11-13	12-13	10-12
Resistencia a la tracción (kg/mm <sup>2</sup> )	5-7	6-8	6-8	7-8	5-7

10

15

20

25

30

TABLA I (continuación)

Experimental			Experimental Comparativo				
<u>Ej. 2</u>	<u>Ej. 3</u>	<u>Ej. 4</u>	<u>Ej. 1</u>	<u>Ej. 2</u>	<u>Ej. 3</u>	<u>Ej. 4</u>	<u>Ej. 5</u>
17	19	18	34	32	31	19	15
<u>is</u> <u>Excelen</u> <u>te</u>	<u>Excelen</u> <u>te</u>	<u>Excelen</u> <u>te</u>	<u>Exce-</u> <u>lente,</u>	<u>Excelen</u> <u>te</u>	<u>Excelen</u> <u>te</u>	<u>Turbio</u> <u>con zo</u> <u>nas blan</u> <u>cas</u>	<u>Turbio con</u> <u>zonas blan</u> <u>cas</u>
82-83	82-83	80-81	82-83	82-83	81-82	-	-
1,511	1,510	1,509	1,512	1,511	1,512	-	-
11-13	11-13	12-13	10-12	10-12	9-11	9-11	9-11
6-8	6-8	7-8	5-7	5-7	5-7	5-7	5-7

1           Unas fibras de vidrio se impregnaron con las resinas  
líquidas producidas en el Ejemplo Experimental 2 y en el  
Ejemplo Experimental Comparativo 1 para obtener productos  
de resina endurecidos. El tiempo requerido para endurecer  
5           la resina líquida y las propiedades de los productos resul-  
tantes de resina reforzada con fibra de vidrio están descri-  
tos en los siguientes ejemplos.

EJEMPLO

10           Se agrega 1 parte en peso de peroxipivalato de t-butilo  
a 100 partes en peso de la resina líquida obtenida en el  
Ejemplo Experimental 2 (MMA 75 : ST 20 : AN 5). Después de  
mezclar bien, se utiliza la mezcla para impregnar cabos cor-  
tados de 2" (5,1 cm) de fibras de vidrio químico, con un  
índice de refracción de 1,517, siendo la relación ponderal  
15           de vidrio a resina líquida de 1:4. Empleando un separador  
para obtener una placa de plástico con un espesor uniforme  
de 1 mm, las fibras de vidrio impregnadas se calientan a  
65°C durante 17 minutos para endurecer la resina. Posterior-  
mente se realiza una operación de post-endurecimiento a  
20           120°C durante 5 minutos para producir una placa de resina  
reforzada con fibra de vidrio.

Las características de la placa de resina resultante  
se encuentran en la Tabla II.

EJEMPLO COMPARATIVO

25           Se añade 1 parte en peso de peroxipivalato de t-butilo  
a 100 partes en peso del jarabe monomérico (MMA 80 : ST 20)  
obtenido en el Ejemplo Experimental Comparativo 1 y los ma-  
teriales se mezclan bien. La mezcla se utiliza para impreg-  
nar cabos cortados de 2" (5,1 cm) de fibras de vidrio quími-  
co, siendo la relación ponderal de vidrio a resina líquida  
30

1 de 1:4. Mientras se comprime con un separador de un espesor  
 de 1 mm, las fibras de vidrio impregnadas se calientan a  
 65°C. Se necesitan más de 34 minutos para endurecer la resi-  
 5 na. Se realiza una operación de post-endurecimiento a 120°C  
 durante 5 minutos para producir una placa de resina reforza-  
 da con fibra de vidrio con las características indicadas en  
 la Tabla II.

TABLA II

10 Características de la <u>placa moldeada</u>	<u>Placa moldeada</u>	
	<u>Ejemplo</u>	<u>Ejemplo Compa- rativo</u>
Transparencia	Excelente	Excelente
Transmitancia de la luz a 350 mμ (%)	82-83	92-83
Resistencia a la intemperie	No hay deco- loración	No hay decolo- ración
15 Resistencia a la flexión (kg/mm <sup>2</sup> )	13-15	12-14
Resistencia a la tracción (kg/mm <sup>2</sup> )	8-9	7-9

20 Aunque la invención ha sido descrita con detalle y ha-  
 ciendo referencia a realizaciones específicas de la misma,  
 resultará evidente al experto en este campo que pueden intro-  
 ducirse varios cambios y modificaciones sin apartarse del  
 espíritu y alcance de la invención.

25 En resumen, la Patente de Invención que se solicita  
 deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de un artícu-  
 lo moldeado de resina reforzada con fibra de vidrio, que con-  
 siste en disolver: (a) alrededor de 10 a 50 partes en peso  
 de un copolímero que contiene alrededor de 10 a 50 % en peso  
 de acrilonitrilo y alrededor de 90 a 50 % en peso de un hidr

~~30~~

1 carburo vinilaromático en (b) alrededor de 90 a 50 partes  
en peso de un monómero seleccionado entre el grupo formado  
por ácido acrílico, ésteres del ácido acrílico, ácido meta-  
crílico, ésteres del ácido metacrílico y mezclas de los  
5 mismos, para producir una resina líquida; impregnar fibras  
de vidrio en la resina líquida resultante y después endure-  
cer la resina líquida con la que están impregnadas las fi-  
bras de vidrio.

10 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde  
el hidrocarburo vinilaromático está seleccionado entre el  
grupo formado por estireno, viniltolueno, vinilxileno y  $\alpha$ -me-  
tilestireno.

15 3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde  
el hidrocarburo vinilaromático es estireno.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde  
la concentración del copolímero de acrilonitrilo e hidrocar-  
buro vinilaromático en la resina líquida es alrededor de 10  
a 50 % en peso.

20 5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde  
el monómero es metacrilato de metilo.

6. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde  
se disuelve un agente de transferencia de cadena durante  
la producción de la resina líquida.

25 7. Un procedimiento según la Reivindicación 6, don-  
de el agente de transferencia de cadena está seleccionado  
entre el grupo formado por alquilmercaptanos, arilmercaptanos  
y compuestos de azufre que contienen un hidrógeno activo.

30 8. Un procedimiento según la Reivindicación 6, donde  
la cantidad del agente de transferencia de cadena es alre-  
dedor de 0,1 a 1,0 partes en peso por 100 partes en peso

1 del monómero.

5 9. Un procedimiento según la Reivindicación 7, donde la cantidad del agente de transferencia de cadena es alrededor de 0,1 a 1,0 partes en peso por 100 partes en peso del monómero.

10 10. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde se disuelve un monómero polifuncional para producir la resina líquida.

15 11. Un procedimiento según la Reivindicación 10, donde el monómero polifuncional está seleccionado entre el grupo formado por dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, trimetacrilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de etileno, diacrilato de etilenglicol, triacrilato de trimetiloletano, dimetacrilato de 1,3-butileno, metacrilato de glicidilo, metacrilato de tetrahidrofurfurilo, divinilbenceno, cianurato de trialilo e isocianurato de trialilo.

20 12. Un procedimiento según la Reivindicación 10, donde la cantidad del monómero polifuncional es hasta alrededor del 5 % en peso, calculada sobre el monómero.

25 13. Un procedimiento según la Reivindicación 11, donde la cantidad del monómero polifuncional es hasta alrededor del 5 % en peso, calculada sobre el monómero.

30 13. Se reivindica por último como objeto que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN ARTICULO MOLDEADO DE RESINA REFORZADA CON FIBRA DE VIDRIO.

