

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



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

10	ES	11	MEM	19	AI
		21	<b>475719</b>		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			<b>- 5 DIC. 1978</b>		

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	<b>P 28 00 656.6</b>		<b>7.1.78</b>		<b>Alemania</b>

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			<b>B32B</b>		

64	TITULO DE LA INVENCION
	<b>" Procedimiento para la fabricación de materias, respectivamente placas, estratificadas "</b>

71	SOLICITANTE (S)
	<b>METZELER SCHAUM GMBH. (Nacionalidad alemana)</b>

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	<b>D-8940 MEMMINGEN (Alemania Fed.) Donaustrasse 51</b>

72	INVENTOR (ES)
	<b>1.- Hans OPPERMANN (Ambos nacionalidad alemana)</b> <b>2.- Franz RIEMHOFER</b>

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	<b>D. Carlos Roeb Ungehauser</b>

1 El objeto del invento son mejoras en materias estratificadas, respectivamente en placas, estratificadas, de papeles, tejidos y/o mechas impregnadas con resinas de poliéster insaturadas.

5 La fabricación de placas de materias estratificadas se efectúa en general de modo continuo por impregnación de papeles, tejidos, mechas o semejantes con resinas insaturadas de poliéster y polimerización de la resina en el calor (véase - Kunststoff-Handbuch volumen VIII, Vieweg-Goerden, Carl Hanser Verlag, Munich 1973, páginas 497 a 520). En ello se ha tratado, en interés de una elevada capacidad de utilización, de ejecutar la polimerización de las resinas tan completamente como sea posible.

10 Las materias estratificadas conocidas tienen el inconveniente de que no pueden elaborarse en una época de tiempo posterior, para adaptarse en ello a los objetivos de utilización deseados. No es, o apenas es, posible una deformación de la placa de material estratificado conocida después del acabado del procedimiento de fabricación. Hasta ahora no se conocen materias estratificadas, en las que la resina insaturada de poliéster sólo esté endurecida hasta un determinado tanto por ciento.

20 El invento tiene como base el problema de poner a disposición materias estratificadas, que todavía no estuvieran totalmente endurecidas, que sean capaces de almacenaje y de transporte en las usuales condiciones del ambiente y puedan endurecerse finalmente en un momento posterior, bajo eventual previa deformación.

25 Ahora se ha encontrado que, con una selección adecuada del

30

1 sistema de endurecedores y correspondiente conducción de la  
polimerización, puede interrumpirse la polimerización de la  
resina insaturada de poliéster durante la fabricación de -  
5 las placas de materia estratificada. La polimerización pue-  
de continuarse en un instante posterior y puede completar-  
se.

El problema, por lo tanto, se resuelve por una materia es-  
tratificada, que se caracteriza porque la resina insatura-  
da de poliéster está presente por lo menos en 40% y como -  
10 máximo 80% en forma endurecida y que la resina de poliéster  
parcialmente endurecida contiene desde 0,2 hasta 4% de pe-  
so, referido a la mezcla total de resina, uno o varios pe-  
róxidos que, a 100°C, presentan un tiempo de valor medio de  
por lo menos 10 horas.

15 El objeto del invento es además un procedimiento para la -  
fabricación de estas materias estratificadas.

Ejecuciones ventajosas, tanto de las materias respectivamen-  
te placas de materias estratificadas, como también del pro-  
cedimiento según el invento para la fabricación de estas ma-  
20 terias estratificadas, respectivamente placas estratifica-  
das, deben deducirse de las subreivindicaciones.

Las capas interiores de refuerzo impregnadas con resina in-  
saturadas de poliéster de las placas de materia estratifi-  
cada según el invento se componen, por ejemplo, de tejido o  
25 mechas de fibras de vidrio, fibras textiles, fibras de ce-  
lulosa o fibras de metal. Se prefiere la utilización de pa-  
peles, pudiéndose emplear, tanto papeles Kraft sódicos, co-  
mo también papeles decorativos absorbentes.

30 Se utilizan tantas capas de suplementos de refuerzo, que la

1 placa de materia estratificada parcialmente endurecida resultante presente un grosor de 0,3 hasta 4 mm., preferentemente 0,5 hasta 3 mm.

5 Como resinas insaturadas de poliéster pueden utilizarse todas las resinas insaturadas de poliéster usuales (véase - Kunststoff-Handbuch, volumen VIII, Vieweg-Goerden, Carl - Hanser-Verlag, Munich 1973, páginas 244 a 316) en lo que, sin embargo, las resinas insaturadas de poliéster, utilizadas para la impregnación, en el empleo de mezclas de resinas insaturadas de poliéster, contienen como máximo 60% de peso, referido a la mezcla de las resinas insaturadas de poliéster, de resinas de poliéster insaturadas altamente reactivas.

10 La utilización de resinas de poliéster mediana o bajamente reactivas se prefiere. El contenido de resinas insaturadas de poliéster en monómeros, en general estirolo, está situado normalmente entre 30 y 35% de peso. Por adición de hasta 15% de monómeros, en general también estirolo, puede disminuirse la viscosidad de la resina para facilitar la impregnación.

15 La medida del endurecimiento parcial de la resina insaturada de poliéster puede determinarse de tal modo que se calcula la relación en tantos por ciento de contenido de estirolo residual de la placa de materia estratificada referido a resina insaturada de poliéster, parcialmente endurecida y el contenido de estirolo de la resina de poliéster utilizada para la impregnación y se resta de 100. Por ello se obtiene una indicación sobre el tanto por ciento de la

20

25

30 polimerización.

1 Es esencial que la resina insaturada de poliéster, utilizada para la impregnación de las capas de refuerzo, contenga dos diferentes grupos de peróxidos, presentando uno de los grupos (A) de peróxido, un tiempo de valor medio de un máximo de 10 horas a 50°C mientras que el otro grupo (B) -

5 de peróxido posee un tiempo de valor medio de por lo menos 10 horas a 100°C. Pueden mencionarse a título de ejemplo - para los peróxidos del grupo A, con un tiempo de valor medio de un máximo de 10 horas a 50°C:

10 di-ciclohexil-peroxi-dicarbonato  
bis-(4-terciario-butilciclohexil)-peroxi-dicarbonato  
di-n-butyl-peroxi-dicarbonato  
di-2-etilhexil-peroxi-dicarbonato  
di-isopropil-peroxi-dicarbonato

15 di-cetil-peroxi-dicarbonato  
di-bencil-peroxi-dicarbonato  
acetil-ciclohexansulfonil-peróxido  
terciario-butyl-perneodecanoato

20 Se prefieren di-ciclohexil-peroxi-dicarbonato y t-butyl perneodecanoato.

La cantidad de peróxido del grupo A, que debe emplearse, - está situada entre 0,01 y 0,4% de peso, preferentemente - entre 0,1 y 0,3% de peso referido a la mezcla de resina total utilizada para la impregnación.

25 Para los peróxidos del grupo (B) con un tiempo de valor medio de por lo menos 10 horas a 100°C deben mencionarse a título de ejemplo:

30 terciario-butyl-hidropersóxido

1 cumol-hidroperóxido  
di-terciario-butil-peróxido  
di-cumil-peróxido  
terciario-butil-perbenzoato  
Se prefiere di-terciario-butil-peróxido.

5 La cantidad a utilizar de peróxido del grupo B está situada entre 0,2 y 4% de peso, preferentemente entre 0,5 y 2% de peso referido a la mezcla total de resina empleada para la impregnación.

10 Para la fabricación de las materias estratificadas, respectivamente placas de materias estratificadas según el invento debe cuidarse que la polimerización parcial se realice a temperaturas, que estén situadas entre las temperaturas, a las que los peróxidos del grupo A y los peróxidos del grupo B tienen un tiempo de valor medio de 10 horas.

15 Ha demostrado ser ventajoso realizar la polimerización parcial a temperaturas que estén situadas por lo menos a - -  
 $\Delta T = 20 \text{ K}$  por encima de la temperatura, en la que el o los peróxidos del grupo A, con un tiempo de valor medio de un máximo de 10 horas a 50°C posean un tiempo de valor medio de 10 horas y por lo menos  $\Delta T = 20 \text{ K}$  por debajo de la temperatura, a la que el o los peróxidos con un tiempo de valor medio de por lo menos 10 horas a 100°C posean un tiempo de valor medio de 10 horas. En la utilización de -

20 los peróxidos preferidos de los grupos A y B, la temperatura para la polimerización parcial está situada adecuadamente entre alrededor de 75 y 95°C.

25 La polimerización parcial se realiza en el plazo de 2 a 15 minutos, preferentemente dentro de 3 a 10 minutos, ha-

30

1 biendo demostrado ser conveniente enfriar el laminado a -  
temperatura ambiente inmediatamente después del endureci-  
miento parcial.

5 Las cantidades requeridas de peróxido de los grupos A y B,  
deben sintonizarse a la receta de la resina de impregnación  
y a la estructura de la placa de materia estratificada, se-  
gún el invento. Se rigen según ello también las condiciones  
para la polimerización parcial de la resina insaturada de  
poliéster, por ejemplo, tiempo y temperatura de polimeriza-  
ción. Todos estos parámetros pueden determinarse fácilmente  
10 por algunos ensayos previos.

15 Las placas de materia estratificada, según el invento, a -  
las usuales condiciones ambientales, respectivamente condi-  
ciones de almacenaje, son susceptibles de almacenarse y -  
pueden endurecerse totalmente sin dificultad también toda-  
vía después de 6 meses de tiempo de almacenaje. El comple-  
tamiento de la polimerización se efectúa a temperaturas, -  
que están situadas por encima de la temperatura, a la que  
el o los peróxidos del grupo B, con un tiempo de valor me-  
20 dio de por lo menos 10 horas a 100°C, presenten un tiempo  
de valor medio de 10 horas.

25 Ha demostrado ser conveniente efectuar el endurecimiento -  
definitivo a temperaturas que estén situadas por lo menos  
a  $\Delta T = 10 K$  por encima de la temperatura, a la que el o  
los peróxidos del grupo B posean un tiempo de valor medio  
de 10 horas, en lo que se consiguen tiempos de endurecimien-  
to entre 3 y 10 minutos. Adecuadamente este endurecimiento  
final se realiza en prensas a presiones situadas entre 5  
30 y 200 bar.

1 Las condiciones requeridas, en cada caso, para el endure-  
cimiento final de la placa de materia estratificada, según  
el invento, dependen del objeto de utilización y de la es-  
5 tructura exacta de la placa de materia estratificada y de  
la composición de la resina insaturada de poliéster parcial-  
mente endurecida. Pueden determinarse rápidamente por san-  
cillos ensayos previos.

Las placas de materia estratificada, según el invento, son  
adecuadas especialmente para la fabricación de placas molde-  
10 deadas en que la deformación se efectúa antes del endureci-  
miento final.

Las placas, respectivamente los cuerpos de materia estrati-  
ficada, endurecidos, poseen una muy buena resistencia a la  
flexión, tenacidad contra golpes y resistencia al golpe pa-  
15 sante. Las placas, respectivamente cuerpos moldeados endu-  
recidos, son resistentes al roce, estables en sus dimensaio-  
nes y estables contra disolventes orgánicos.

Además, las materias en capas según el invento pueden ela-  
borarse ulteriormente muy bien para constituir placas de -  
20 capas múltiples, en lo que las materias estratificadas, se-  
gún el invento, se emplean, por ejemplo, como sustitutivo pa-  
ra los papeles duros utilizados normalmente en las placas  
de capas múltiples. Por ejemplo, pueden combinarse con así-  
25 llamados prepregs en base de resinas insaturadas de poliés-  
ter, que pueden endurecerse conjuntamente, resultando una  
combinación muy buena entre las materias estratificadas se-  
gún el invento y el prepreg en estado endurecido.

Los siguientes ejemplos sirven para la explicación comple-  
30 mentaria del invento. Bajo el término de partes, en cada -

1 caso, se entienden partes de peso y bajo el término de tantos por ciento siempre tantos por ciento de peso.

Ejemplos 1 a 10.

5 Papel kraft sódico, que tiene un peso de superficie de 330 g/m<sup>2</sup> y un espesor de 0,62 mm. se impregna con una mezcla de resina insaturada de poliéster, a la que se ha añadido adicionalmente, de modo eventual, estirolo, y un peróxido A con un tiempo de valor medio de por lo menos 10 horas a - 100°C.

10 Una o varias capas del así impregnado papel kraft sódico se reúnen entre papeles, respectivamente hojas de separación, y para la eliminación de burbujas de aire se hacen pasar a través de una rendija entre cilindros, siendo la distancia entre cilindros igual a la suma de todos los grosores de papel. Como papel separador es adecuada, por ejemplo, - 15 una banda de papel, que está provista de un enlucido separador frente a resinas de poliéster. También pueden utilizarse adecuadas hojas de material termoplástico, respectivamente hojas de poliéster como hojas separadoras. El paquete, así tratado, se almacena en un armario secador de aire circulante entre dos placas de aluminio precalentadas, cada una de 10 mm. de grosor a las temperaturas indicadas en la tabla para el tiempo también indicado en la tabla.

20 Después de enfriar, los papeles separadores se separan del laminado y se determina el contenido de estirolo residual de la parte de resina en el laminado.

25 En la tabla siguiente se resumen los resultados de los Ejemplos 1 a 10, indicándose en esta tabla la resina de - 30 poliéster insaturada, usual en el mercado, empleada, la -

1 cantidad de estírol eventualmente empleada de modo adicional para la disminución de la viscosidad, el tipo y la cantidad de los peróxidos A y B utilizados, el número de las capas de papel, la temperatura de endurecimiento, el contenido de estírol residual de los laminados parcialmente endurecidos, con referido al contenido de resina de los laminados y el grosor de los laminados.

5 En los ensayos se emplearon las siguientes resinas insaturadas de poliéster y peróxidos:

Resinas de poliéster:

10 P 6 resina de poliéster medianamente viscosa, insaturada en base de ácido maléico, ácido ftálico y propilenglicol, disuelta en estírol (Palatal P 6)

15 E 200 resina insaturada de poliéster bajamente viscosa, bajamente reactiva, en base de ácido maléico, ácido ftálico, ácido adípico y neopentilglicol, disuelto en estírol (Palatal E 200)

20 F 30 S resina insaturada de poliéster, bajamente viscosa en base de ácido maléico, ácido hexaclorondometileno-tetra-hidroftálico y etilenglicol, disuelta en estírol (Leguval F 30 S).

Peróxidos del grupo A:

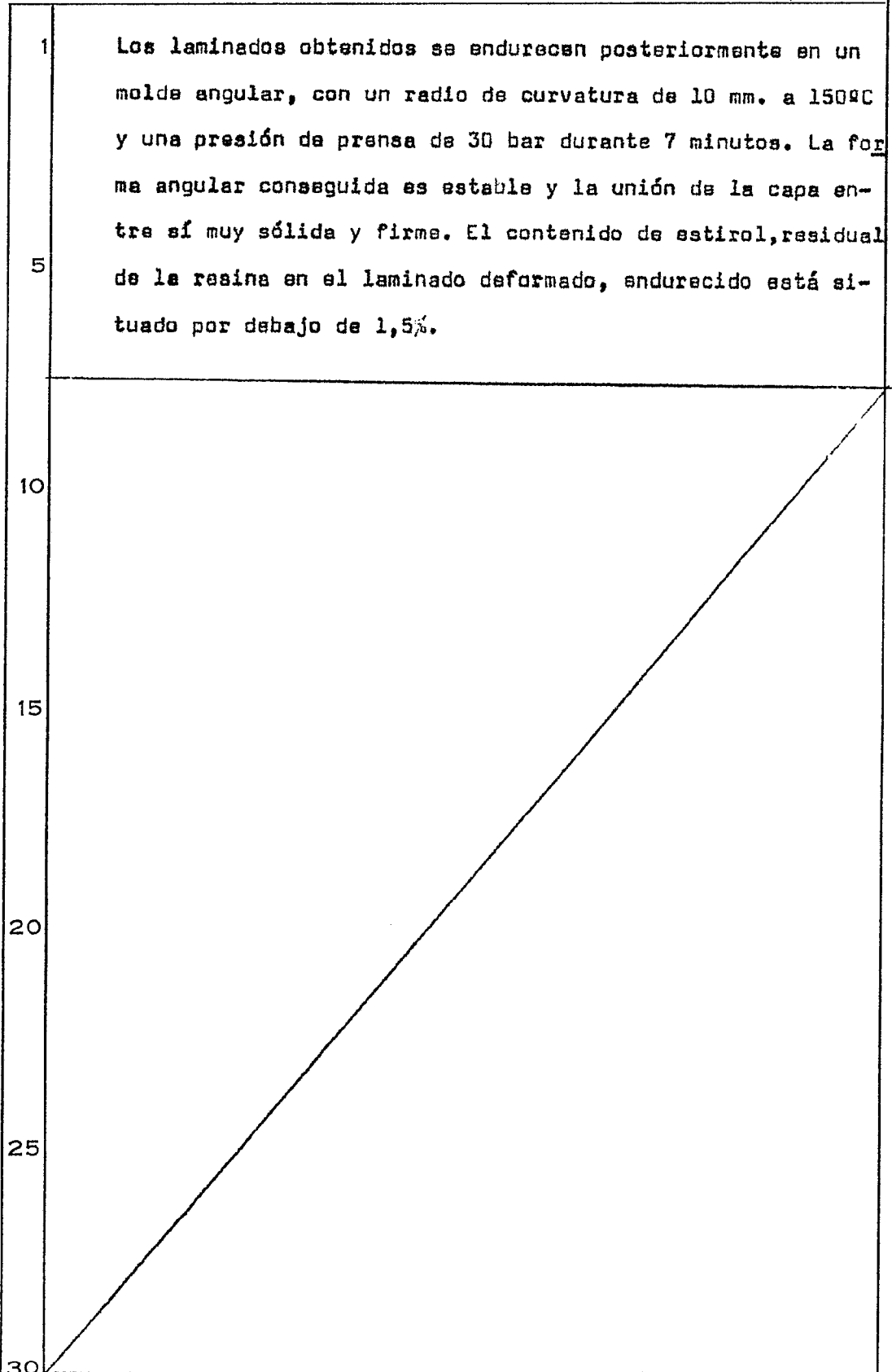
PO 1 di-ciclohexil-peroxi-dicarbonato.

25 PO 2 terciario-butil-perneodacanoato. (solución al 75% en productos alifáticos).

PO 3 bis-(4-terciario-butilciclohexil)-peroxi-dicarbonato

PO 11 di-terciario-butil-peróxido

30 PO 12 terciario-butil-perbenzoato



Los laminados obtenidos se endurecen posteriormente en un molde angular, con un radio de curvatura de 10 mm. a 150°C y una presión de prensa de 30 bar durante 7 minutos. La forma angular conseguida es estable y la unión de la capa entre sí muy sólida y firme. El contenido de estirolo, residual de la resina en el laminado deformado, endurecido está situado por debajo de 1,5%.

Ejemplo Nº	Resina de pol- iester insa- turada (partes de pe- so)	Estirón (partes de peso)	Peróxido B (partes de peso)	Peróxido B (partes de peso)	Capas de papel (número)	Tempera- tura de endureci- miento (°C)	Tiempo de endu- recimien- to (min.)	Conteni- do de es- tirón re- sidual (% de pe- so)	Grosor de la- minado (mm)
1	50 P6 50 E200	-	0,2 P01	1,0 P011	2	90	5	11,3	1,3
2	40 P6 60 E200	-	0,2 P01	1,0 P011	2	90	5	10,1	1,3
3	20 P6 80 E200	-	0,2 P01	1,0 P011	2	90	5	10,4	1,3
4	100 E200	-	0,2 P01	1,0 P011	2	90	5	14,2	1,3
5	50 P6 50 E200	-	0,2 P02	1,0 P011	2	90	5	8,0	1,3
6	100 F30S	-	0,15 P01	1,0 P011	2	90	3	9,4	1,3
7	100 F30S	-	0,15 P01	1,0 P011	4	90	4	11,4	2,6
8	100 E200	-	0,3 P03	1,0 P011	2	90	5	12,4	1,3
9	100 E200	-	0,2 P01	1,0 P012	2	80	5	11,8	1,3
10	100 E200	10	0,2 P01	1,0 P011	2	90	8	10,2	1,3

1 10 15 20 25 30

1 El invento se explicará además por los siguientes dibujos más detalladamente.

La fig. 1 muestra una sección transversal por una placa de tres capas,

5 La fig. 2 muestra una sección transversal por una placa de 5 capas.

La placa ilustrada en la fig. 1 se compone del papel 1 impregnado con la resina insaturada de poliéster. La resina de poliéster parcialmente endurecida forma al mismo tiempo la capa superior de cubierta 2 y la capa de cubierta inferior 3.

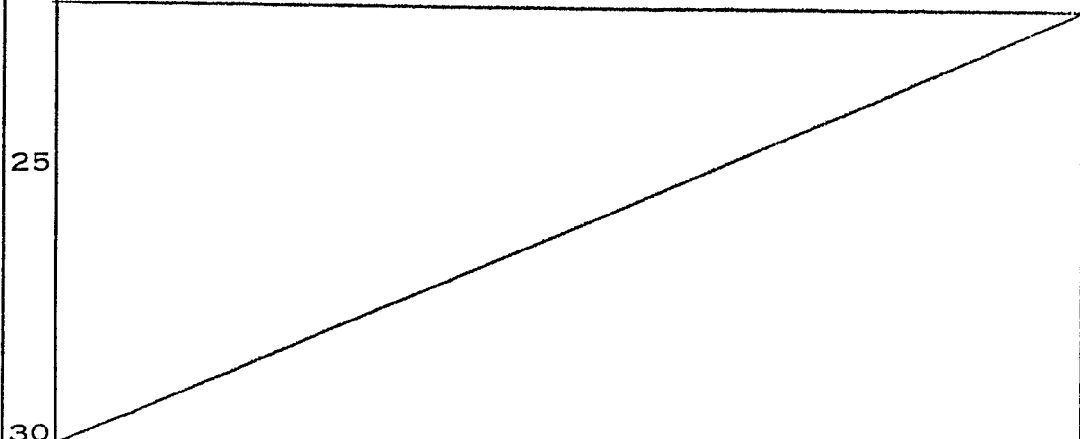
10 La fig. 2 muestra una forma de ejecución de la placa de materia estratificada según el invento, que se compone de la capa de papel 1 y de la capa de tejido (por ejemplo mecha de fibra de vidrio) 5, estando impregnadas estas capas con resina de poliéster parcialmente endurecida unidas entre sí por medio de una capa 4 de resina de poliéster parcialmente endurecida y terminada hacia el exterior con las capas 2 y 6 de resina de poliéster parcialmente endurecida.

15 La presente patente de invención recaerá sobre las siguientes reivindicaciones.

20

25

30



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la fabricación de materias, respectivamente placas, estratificadas, caracterizado porque se impregnan una o varias capas de papel, tejido y/o mecha, con una mezcla de resina insaturada de poliéster, uno o varios peróxidos que, a 100°C, presentan un tiempo de valor medio de por lo menos 10 horas, uno o varios peróxidos que, a 50°C, presentan un tiempo de valor medio de un máximo de 10 horas y adicionalmente de modo eventual, estírol, y estas capas impregnadas se reúnen entre hojas separadoras o papeles separadores, y la materia estratificada, así obtenida, se endurece parcialmente a temperaturas, que están situadas entre las temperaturas, a las que los peróxidos utilizados tienen un tiempo de valor medio de 10 horas.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque a la mezcla de resina de poliéster, utilizada para la impregnación, que contiene adicionalmente, de modo eventual, todavía estírol, se añade de 0,2 hasta 4% de peso, referido a la mezcla total de resina, de uno o varios peróxidos que, a 100°C presentan un tiempo de valor medio de por lo menos 10, y de 0,01 hasta 0,4% de peso de uno o varios peróxidos, referido a la mezcla total de resina, que presentan a 50°C un tiempo de valor medio de un máximo de 10 horas.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque a la mezcla insaturada de resina de poliéster se añaden de 0,5 a 2% de peso, referido a la mezcla total de resina de uno o varios peróxidos que a 100°C, presentan un tiempo de valor medio de un mínimo de 10 horas -

1 y de 0,1 a 0,3% de peso, referido a la mezcla total de resina de uno o varios peróxidos, que, a 50°C, presentan un tiempo de valor medio de un máximo de 10 horas.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se añaden uno o varios peróxidos con un tiempo de valor medio de un mínimo de 10 horas a 120°C.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el endurecimiento parcial se ejecuta a una temperatura, que está situada por lo menos a 20 K por encima de la temperatura, a la que el o los peróxidos, con un tiempo de valor medio de un máximo de 10 horas, a 50°C, presentan un tiempo de valor medio de 10 horas, y por lo menos a 20 K por debajo de la temperatura, a la que el o los peróxidos, con un tiempo de valor medio de un mínimo de 10 horas a 100°C, presentan un tiempo de valor medio de 10 horas.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el endurecimiento parcial se realiza en el plazo de 2 a 15 minutos, especialmente de 3 a 10 minutos.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la placa de materia estratificada, inmediatamente después del endurecimiento parcial, se enfría a temperatura ambiente.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque para la impregnación se aplican resinas insaturadas de poliéster, que contienen como máximo 60% de resinas de poliéster altamente reactivas.

9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque para la impregnación se aplican mezclas de

10

15

20

25

30

1

resina insaturada de poliéster y peróxidos, que contienen adicionalmente 15% de estírol, referido al peso total de resina.

10.- " Procedimiento para la fabricación de materias, respectivamente placas estratificadas".

5

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva la cual consta de 15 hojas escritas y foliadas a máquina por una sola de sus caras y los planos que a la misma se acompañan.

10

Madrid, a - 5 DIC. 1978

CARLOS ROEB  
P. P.

Féd.: Alfonso Sánchez

15

20

25

30

FIG.1

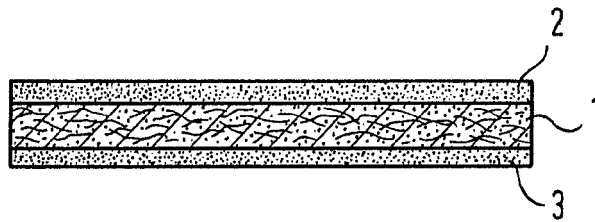
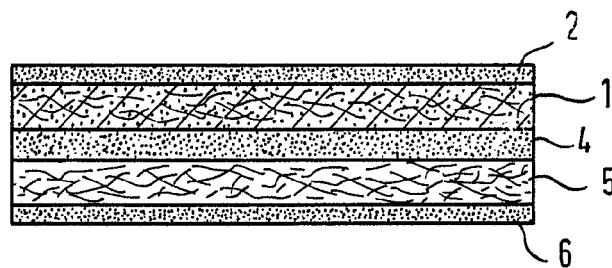


FIG.2



ESCALA VARIABLE

CARLOS ROEB  
P. P.

Fco.: Alfonso Sánchez