

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 803**

51 Int. Cl.:
B32B 37/06 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08842418 .9**
96 Fecha de presentación: **14.10.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2209629**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.07.2010**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA ADHESIÓN ENTRE UN LAMINADO TERMOENDURECIBLE Y UNA ENVOLTURA TERMOPLÁSTICA.**

30 Prioridad:
22.10.2007 US 981671 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.03.2012

73 Titular/es:
**COOK COMPOSITES & POLYMERS COMPANY
820 EAST 14TH AVENUE
NORTH KANSAS CITY, MO 64114, US**

72 Inventor/es:
**SIEGEL, Michael, C. y
VOEKS, Steven, L.**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 375 803 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para mejorar la adhesión entre un laminado termoendurecible y una envoltura termoplástica

La presente invención se refiere a un procedimiento para mejorar la adhesión entre un laminado termoendurecible y una envoltura termoplástica en la fabricación de laminados de plástico reforzados para accesorios sanitarios, tales como receptores de ducha, baños, bañeras, lavabos, inodoros y similares, y en la fabricación de laminados de compuestos para aplicaciones de transporte, marítimas y de construcción.

En el desarrollo de accesorios sanitarios, tales como receptores de ducha, baños, bañeras, lavabos y similares, los accesorios de hierro fundido con porcelana tradicionales se han ido reemplazando gradualmente por estructuras de compuestos más ligeros y resistentes. Una práctica común en la fabricación de compuestos es la de combinar materiales termoplásticos y termoendurecibles en productos de acabado. Normalmente, los materiales termoplásticos están en forma de lámina y se pueden conformar en el perfil final por conformado por vacío. El material termoplástico proporciona la superficie cosmética del producto de acabado. Normalmente, los materiales termoendurecibles son resinas de poliéster insaturadas reforzadas con fibra de vidrio. Los materiales termoendurecibles proporcionan resistencia estructural del producto de acabado después del curado. El material termoendurecible también puede contener inserciones para una resistencia estructural adicional. La patente europea n.º EP 002.953 describe un artículo de plástico reforzado que comprende una capa de material plástico que se ha unido a un refuerzo fibroso, el refuerzo puede comprender un laminado de malla de fibra de vidrio de hebra continua entre mallas de fibra de vidrio de hebra cortada unidas entre sí por un polímero termoendurecible curado. La patente de Gran Bretaña n.º GB 2.087.295 describe un procedimiento de moldeo cerrado para producir el receptáculo similar a una envoltura.

Aunque la fabricación de accesorios sanitarios emplea la mayoría de las aplicaciones para los compuestos termoplásticos/termoendurecibles, se puede encontrar el mismo tipo de construcción de compuestos en las aplicaciones de otros campos. La patente de los EE.UU. n.º 4.082.882 describe un sándwich estructural combinando una resina de poliéster insaturada reforzada con fibra de vidrio de lámina acrílica y madera contrachapada. La publicación de patente de los EE.UU. n.º 2004/0146714 describe una construcción de compuesto, tal como un casco de un barco, que comprende una capa termoplástica y un compuesto de refuerzo de fibra de vidrio. La capa termoplástica comprende una película acrílica que tiene un grosor de 0,5 a 1,5 mm y una capa de ABS que tiene un grosor de 0,5 a 15 mm. También se pueden encontrar aplicaciones de compuestos termoplásticos/ termoendurecibles en áreas de transporte y de construcción.

La unión entre los materiales termoplásticos y termoendurecibles es crítica para la integridad estructural de los compuestos. La delaminación entre el material termoplástico y termoendurecible en compuestos disminuirá la resistencia estructural y puede dar como resultado un fallo parcial. La unión débil entre los materiales termoplásticos y termoendurecibles también pueden provocar la formación de burbujas cuando el compuesto se sumerge en agua durante un período largo de tiempo. Se han llevado a cabo numerosas investigaciones para mejorar la adhesión de los materiales termoplásticos y termoendurecibles. Los materiales termoendurecibles también pueden contener cargas y otros aditivos para mejorar la unión entre materiales termoplásticos y termoendurecibles.

Las patentes de los EE.UU. n.º 3.582.388 y 3.707.434 describen un procedimiento para la producción de laminados de plástico rigidizados basados en resinas de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y resinas acrílicas. La lámina de ABS o acrílica era de menos de 0,508 cm (0,2 pulgadas) en grosor y se formó en vacío en una conformación final, después se unió una resina de poliéster insaturada reforzada con fibra de vidrio a la lámina de plástico para formar los compuestos finales. La resina de poliéster insaturada contiene un disolvente orgánico inerte y partículas para mejorar la unión y la distribución de tensión de la reducción producida durante el curado de la resina de poliéster insaturada.

La patente de los EE.UU. n.º 3.720.540 usa aditivos de mejora de la unión que consisten en un compuestos de estireno monomérico y creta o talco en la resina insaturada termoendurecible para mejorar la unión entre el material termoendurecible y el sustrato termoplástico, en particular cuando el sustrato se compone de material acrílico o de ABS. La patente de Gran Bretaña n.º GB 2.114.466 describe un procedimiento que usa una composición de resina del poliéster insaturada que incorpora un agente de soplado y microesferas de vidrio huecas para promover la unión a la lámina acrílica. Las microesferas huecas también reducen la densidad del material. La patente de los EE.UU. n.º 4.844.944 usa una mezcla insaturada termoendurecible modificada con isocianato de una capa de sustrato de resina de espuma densa de poliéster y poliéter para que se pueda unir a la capa termoplástica a través de enlaces químicos. La patente europea n.º EP 528.788 une la envoltura termoplástica a la capa de resina reforzada de fibra por un acoplador basado en silano. La resina termoendurecible incluye al menos un componente seleccionado de los grupos de ésteres de poliéster, epoxi, acrílico, vinilo y las mezclas de los mismos, pero no contiene isocianato.

La adhesión entre sustratos poliméricos se puede impartir por tratamiento superficial o modificación superficial. La patente de los EE.UU. n.º 5.755.913 usa copolimerización por injerto superficial para introducir grupos funcionales que pueden experimentar polimerización iniciada por radicales libres sobre ambas superficies poliméricas. Después, ambos sustratos poliméricos se reúnen con las superficies modificadas en contacto entre sí en presencia de medio líquido. La unión se logra después de que el medio líquido se seque sustancialmente. La publicación de patente de los EE.UU. n.º 2003/0090023 mejora la adhesión entre el material de inserción y la resina de base recubriendo un material

de inserción con un imprimador y recubriendo la superficie del imprimador con cemento absorbente. El cemento absorbente se obtuvo disolviendo una resina sintética que es compatible con la resina de base, en un disolvente.

La patente japonesa n.º JP 49006063 describe un procedimiento para mejorar la fuerza de unión recubriendo en primer lugar ABS moldeado con un polímero acrílico, laminando después el cuerpo con malla de vidrio impregnada con un poliéster insaturado o una resina epoxi. El ABS recubierto con un polímero acrílico se almacena 24 horas a temperatura ambiente antes de laminarse con la malla de vidrio impregnada de poliéster insaturado. El compuesto laminado se almacena a temperatura ambiente durante 5 horas y se somete a post-curado a 60 °C durante otras de 4 a 5 horas. Después, se almacena esta parte a temperatura ambiente durante otras 24 horas para dar una fuerza de unión superior comparada con la parte sin recubrimiento de polímero acrílico sobre ABS.

Se usó el tratamiento de materiales poliméricos unidos a temperatura elevada para mejorar la adhesión de materiales termoplásticos. La patente de los EE.UU. n.º 7.033.458 mejora la adhesión entre dos capas adyacentes de una membrana laminada ablandando la membrana laminada a una temperatura de entre una temperatura de transición α y una temperatura de transición β de al menos un componente polimérico durante un periodo de tiempo. La mejora en la adhesión se lleva a cabo a través de la difusión de los componentes poliméricos.

La patente de los EE.UU. n.º 7.135.233 describe una estructura de compuesto multicapa que tiene una resistencia a la intemperie y una adhesión a sustrato de plástico reforzado con fibra mejorados. Los compuestos multicapa tienen una capa externa de acrílico estabilizado por UV, una segunda capa de caucho de acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA) modificado con acrilato, una tercera capa de ABS modificado con una reducción en el reblandecimiento en contacto con estireno, y opcionalmente una cuarta capa de poliacrilato. Se cree que la mejora en la adhesión surge de la reducción del reblandecimiento de ABS por la resina de la fibra de vidrio. El documento US 4.498.941 da a conocer un procedimiento para una producción continua de alta velocidad de láminas de plástico reforzadas y estructuras laminadas reforzadas. Más en particular, da a conocer la producción de una estructura laminada formada de paneles rígidos que pueden ser de plástico, madera o metal, como miembro interior, con dos láminas de plástico reforzadas en una estructura tipo sándwich. Las láminas de plástico reforzadas con fibra se impregnan con un aglutinante adecuado, que se puede licuar o suavizar y que se selecciona de termoplásticos o resinas termoendurecibles. El documento US 3.833.703 da a conocer un material de red estructurada superficial sintético flexible que comprende una capa superior discontinua de plástico reticulado con un módulo de flexión de Young de 10.000 a 30.000 Kg/cm² y una capa inferior continua de plástico reticulado con un módulo de flexión de Young de 3.000 a 10.000 Kg/cm², estando unidas ambas capas entre sí por polimerización conjunta común. El documento US 2002/0187702 A1 da a conocer una estructura de compuesto y su preparación, comprendiendo dicha estructura una capa de película exterior, una capa termoplástica unida a la capa de película exterior y una capa termoestable unida por un sitio de adhesión a dicha capa termoplástica.

Dependiendo del tipo de material termoplástico usado en la fabricación de compuestos termoplásticos/termoendurecibles, la selección de material termoendurecible está influenciada significativamente por una consideración de adhesión. Las resinas de poliéster insaturado y de éster de vinilo son las usadas más comúnmente para láminas acrílicas y termoplásticas de ABS de soporte. Es bien sabido que no todos los tipos de resinas de poliéster insaturado y de éster de vinilo se adhieren a todos los tipos de acrílicos. El sistema de resina termoendurecible se puede usar sin carga o con carga para la aplicación. La ventaja de usar el sistema de resina cargada es que los costes de fabricación de materiales brutos son menores. Sin embargo, la adición de carga también puede tener un impacto sobre la adhesión entre los materiales termoplásticos y termoendurecibles. Como resultado, el problema de la adhesión limita la selección de resinas termoendurecibles así como el material termoplástico para la construcción de laminado de compuesto.

La presente invención mejora la adhesión entre un laminado termoendurecible y una envoltura termoplástica curando posteriormente los compuestos de acabado a temperatura elevada. Con esta invención, no se necesita ningún tratamiento superficial especial para la superficie de envoltura termoplástica y se pueden usar diferentes tipos de resinas termoendurecibles, incluyendo resinas de poliéster insaturadas de tipo DCPD (que significa modificadas con DCPD), en la fabricación de laminados de plástico. La presente invención permite al fabricante expandir la selección del material para la construcción de compuestos para diferentes aplicaciones. Un procedimiento cuidadosamente diseñado también puede acelerar la producción de compuestos. Los costes de producción pueden ser menores con la combinación de costes de materiales menores y tiempo de procesamiento más rápido. Otro beneficio añadido para la presente invención es que permite que el fabricante del compuesto use resinas termoendurecibles compatibles con MACT, lo que reducirá la emisión de compuestos orgánicos volátiles (COV) si el laminado se fabrica con un procedimiento de moldeo abierto.

La presente invención se refiere a un procedimiento para mejorar la adhesión entre un laminado termoendurecible y una envoltura termoplástica en la fabricación de laminados de plástico reforzados, en particular para accesorios sanitarios, tales como receptores de ducha, baños, bañeras, lavabos, inodoros y similares, y en la fabricación de laminados de compuestos, en particular para aplicaciones de transporte, marítimas y de construcción. La mejora en la adhesión es a través de un procedimiento de calentamiento diseñado de los laminados de compuesto curado. El sistema de resina termoendurecible usado en la construcción de laminado de compuesto puede incluir al menos una de una resina de poliéster insaturada de cualquier clase, resina de éster de vinilo, o una combinación de ambas. El procedimiento de la presente invención se define en la reivindicación 1.

Este es un primer objeto de la presente invención. También es parte de la presente invención el uso específico de este procedimiento para preparar laminados de plástico reforzados para accesorios sanitarios, tales como receptores de ducha, baños, bañeras, lavabos, inodoros y similares y para fabricar laminados de compuesto para aplicaciones de transporte, marítimas y de construcción.

- 5 La lámina termoplástica usada en el laminado de plástico reforzado incluye al menos uno de acrílicos, acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA), termoplástico modificado de estas clases, combinaciones de estos termoplásticos en una lámina co-extrudida, o cualquier tipo de láminas termoplásticas que se puedan suavizar por los monómeros en el sistema de resina termoendurecible. El sistema de resina termoendurecible usado en dichos compuestos o laminados de plástico incluye resina de poliéster insaturada, resina de éster del vinilo, 10 o una combinación de ambas. La resina de poliéster insaturada usada en esta invención puede ser de cualquier clase, incluyendo las resinas de poliéster insaturadas compatibles con MACT de tipo DCPD. De forma inesperada se encontró que la unión entre el material termoplástico y el material termoendurecible se mejoraba en gran medida incluso con el material termoendurecible conocido por tener una propiedad de adhesión mala, tal como una resina de poliéster insaturada de tipo DCPD. El laminado termoendurecible también puede contener al menos una inserción o al 15 menos un material de núcleo, ya que es una práctica general en la fabricación de compuestos.

La presente invención permitió que el laminado de compuesto desarrollara una fuerza de unión fuerte al final del procedimiento, lo que permitirá que la fabricación del compuesto acelere la tasa de producción. El uso de resina termoendurecible compatible con MACT en el procedimiento de fabricación reducirá la emisión de COV.

- 20 La construcción de laminado de compuesto termoplástico/termoendurecible incluye las etapas de 1) termoformar los materiales termoplásticos en una conformación final; 2) laminar y 3) curar un material termoendurecible sobre el material termoplástico. En el caso de fabricación de paneles, se evita la etapa 1). El material termoplástico proporciona la superficie cosmética del producto de acabado. El material termoendurecible proporciona resistencia estructural del producto de acabado después del curado. Normalmente, el material termoendurecible es un compuesto reforzado con fibra. El laminado termoendurecible también puede contener al menos una inserción o material de núcleo, ya que es 25 una práctica general en la fabricación de compuestos.

- Los materiales termoplásticos útiles para proporcionar una superficie cosmética incluyen polímeros acrílicos, terpolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), ABS modificado, terpolímero de acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA), ASA modificado, resinas de poliimida y bis-maleimida, resinas de ionómero, resinas de melamina, homopolímero y copolímeros de nailon, poliésteres, resina basada en fileno, poliacrilato, polímeros de sulfona, 30 homopolímeros y copolímeros de olefina, polieteretercetona, homopolímero y copolímeros de estireno, poliuretano, haluros de polivinilo y polivinilideno, elastómeros termoplásticos y similares.

- Los materiales termoplásticos pueden tener más de una capa individual de resinas termoplásticas diferentes. Por ejemplo, se puede laminar una o más capas de polímero acrílico termoplástico, acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), 35 acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA), o una modificación de estos materiales, en una lámina termoplástica individual a través de coextrusión u otros procedimientos usados generalmente en la fabricación de láminas termoplásticas. La capa cosmética de termoplástico se selecciona para que tenga las propiedades de rendimiento de los compuestos laminados acabados que se usarán. Las propiedades de rendimiento incluyen resistencia a la intemperie, resistencia hidrolítica y química, resistencia de impacto, y termopropiedades. La lámina multi-capa debe tener una unión buena entre las capas termoplásticas. El material termoplástico puede contener cualquiera de los numerosos aditivos 40 incluyendo tintes inorgánicos y orgánicos, pigmentos, cargas, plastificantes, antioxidantes, estabilizador UV, etc., en las cantidades habituales. Además, la superficie de exposición de esta capa se puede modificar o texturizar de formas conocidas y convencionales.

- Los materiales termoendurecibles se pueden usar en la construcción de compuestos incluyendo los sistemas de resina usados en el mecanismo de curado con radicales libres. Los sistemas de resina termoendurecible típicos que usan el 45 mecanismo de curado con radicales libres incluyen resina de poliéster insaturada, poliéster insaturado modificado, resina de éster del vinilo, resina de éster de vinilo modificada, y las mezclas de los mismos. La modificación para la resina de poliéster insaturada o la resina de éster del vinilo en esta invención no se realizó con el propósito de mejorar las propiedades de adhesión de compuestos termoplásticos/termoendurecibles, tales como aditivo de reducción de perfil bajo, modificador de resistencia a impacto, resistencia a llama, etc. Por el contrario, los materiales 50 termoendurecibles preferibles son resinas de poliéster insaturadas.

- La resina de poliéster insaturada tiene al menos un resto de alqueno dicarboxílico y es preferentemente un oligómero de un compuesto de ácido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado obtenido por la reacción de condensación de uno o más de un ácido o anhídrido di- o policarboxílico saturado y un ácido o anhídrido di- o policarboxílico insaturado con un glicol o un alcohol polihídrico. La resina de poliéster insaturada también se puede preparar a partir de ácido(s) 55 o anhídrido(s) di- o policarboxílico(s) insaturado(s) con glicoles y/o alcohol(es) polihídrico(s). También se puede incluir dicitlopentadieno (DCPD) en la preparación de resinas de poliéster insaturadas. Los ejemplos de ácidos di- o policarboxílicos saturados adecuados incluyen ácido isoftálico, ortoftálico, tereftálico, adípico, succínico, sebácico y mezclas de dos o más de estos compuestos siendo preferido el ácido isoftálico. Los ácidos y anhídridos carboxílicos insaturados típicos incluyen ácido maleico, ácido fumárico, ácido citracónico, ácido cloromaleico, ácido alilsuccínico,

ácido itacónico, ácido mesacónico, sus anhídridos y mezclas de dos o más de estos compuestos, siendo la elección preferida el anhídrido maleico. Los ejemplos de alcoholes polihídricos que son útiles en la invención incluyen neopentilglicol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, polietilenglicoles, glicerol, manitol, 1,2-propanodiol, pentaeritritol, 1,6-hexanodiol, 1,3-butilenoglicol y mezclas de dos o más de tales compuestos.

El sistema de resina termoendurecible, también contiene uno o más monómeros etilénicamente insaturados que pueden reticular la resina termoendurecible por medio de polimerización de adición de vinilo, los ejemplos de estos monómeros incluyen, entre otros, compuestos aromáticos como estireno, o-, m-, p-metilestireno, alfa-metilestireno, dicloroestireno, vinilnaftaleno, vinilfenol y similares, ésteres insaturados, tales como ésteres acrílicos y metacrílicos, laurato de vinilo y similares, ácidos insaturados, tales como ácidos acrílicos y alfa-alquilacrílicos, ácido butenoico, ácido alilbenzoico, ácido vinilbenzoico, y similares, haluros, como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, nitrilos, como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, diolefinas, tales como butadieno, isopreno, metilpentadieno, ésteres de ácidos policarboxílicos, tales como ftalato de dialilo, succinato de divinilo, mateato de dialilo, adipato de divinilo, tetrahidroftalato de dicloroalilo y similares, y mezclas de los mismos. La cantidad de monómero etilénicamente insaturado en el sistema de resina termoendurecible, tal como aditivos de LP o cargas u otro está normalmente alrededor de un 25 a un 55 por ciento en peso del sólido de resina y monómero. La resina termoendurecible en la realización preferida de la invención contiene de un 29 a un 45 por ciento en peso de monómero, y lo más preferentemente contiene de un 29 a un 40 por ciento en peso de monómero.

El sistema de resina termoendurecible puede contener una carga inorgánica, tal como trihidrato de alúmina, sulfato de calcio y/o carbonato de calcio. La adición de una carga inorgánica puede reducir el coste de material, incrementar la piroresistencia, y reducir la emisión orgánica volátil. Sin embargo, la carga inorgánica puede limitar la adhesión de la resina termoendurecible al sustrato termoplástico. El tipo y la cantidad de carga pueden afectar a la viscosidad de la resina y a las características de curado, lo que también afectará a la cantidad y al rendimiento del refuerzo usado en el laminado termoendurecible. Las propiedades mecánicas globales del laminado serán diferentes.

El curado del sistema de resina termoendurecible se realiza normalmente a la temperatura ambiente (intervalo típico de 15-32 °C) con el mecanismo de oxidación/reducción. El catalizador de metal es cualquier sal metálica que promoverá o acelerará la tasa de curado de la resina termoendurecible. Normalmente, estos catalizadores son sales de metales y ácidos orgánicos. Los metales representativos son cobalto, manganeso, vanadio, potasio, zinc y cobre. El catalizador de metal incluye, entre otros, una variedad de secantes de sales de metales. Los secantes de sales metálicas preferidos incluyen los octoatos, naftenatos y neodeconatos de cobalto, manganeso, vanadio, potasio, zinc y cobre. El sistema de oxidación/reducción también contiene cualquier combinación de uno o más los compuestos seleccionados de los siguientes: aminas, acetoacetatos de alquilo, acetoacetamidas de alquilo, y acetanilidas de alquilo y arilo. Por ejemplo, se pueden añadir dimetilaniлина, acetoacetato de dimetilo y/o acetoacetato de etilo y/o acetoacetato de metilo y/o acetoacetanilida, etc.

Se usa un coiniador basado en peróxido conjuntamente con el sistema de oxidación/reducción, para curar la resina termoendurecible. Estos coiniadores son normalmente peróxidos no-polialílicos. Incluyen cualquiera de los peróxidos comunes tales como peróxido de benzoílo; peróxidos de dialquilo o aralquilo tales como peróxido de di-t-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de cumilbutilo, 1,1-di-t-butil-peroxi-3,5,5-trimetilciclohexano, 2,5-dimetil-2,5-di-t-butilperoxi-hexano y bis(alfa-t-butilperoxi-isopropilbenceno); peróxidos de dialcanoílo tales como 2,5-dimetil-2,5-di(2,5-dietilhexanoil-peroxi)hexano; peroxiésteres tales como t-butilperoxi-pivalato, peroctoato de t-butilo, perbenzoato de t-butilo, 2,5-dimetilhexil-2,5-di(perbenzoato), peroximonocarbonatos y peroxidicarbonatos de dialquilo; hidroperóxidos tales como hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de p-metano, hidroperóxido de pentano y hidroperóxido de cumeno; y peróxidos de cetona tales como peróxido de ciclohexanona y peróxido de metil etil cetona. Normalmente, se usa un coiniador de peróxido de metil etil cetona (MEKP) que consiste en una mezcla de solución de diferentes peróxidos e hidroperóxidos, incluyendo MEKP monómero, MEKP dímero, MEKP trímero cíclico, y peróxido de hidrógeno, en un vehículo inerte tal como ftalato de dibutilo.

El curado del sistema de resina termoendurecible también se puede realizar a través del mecanismo de curado UV añadiendo un fotoiniciador. Éstos incluyen fotoiniciadores tales como benzofenona, acetofenona y sus derivados, benzoína, éteres de benzoína, tioxantonas, compuestos halogenados, oximas, y óxidos de acilfosfina. Se prefieren los fotoiniciadores que no se decoloren fuertemente cuando se exponen a la luz del sol, por ejemplo, óxidos de acilfosfina e 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona.

La mejora en la adhesión de la realización de esta invención es a través de un procedimiento de calentamiento diseñado de los laminados de compuesto curado. De forma inesperada se encontró que la unión entre el material termoplástico y el material termoendurecible se mejoraba en gran medida incluso con el material termoendurecible conocido por tener una propiedad de adhesión mala, tal como una resina de poliéster insaturada de tipo DCPD alto. El procedimiento de la presente invención incluye:

- a. Conformar la lámina termoplástica por termoformado u otro procedimiento de conformado.
- b. Laminar detrás de la lámina termoplástica formada con un sistema de resina termoendurecible.

- c. Esperar hasta que el sistema de resina termoendurecible se gelifique y/o alcance el pico exotérmico.
- d. Someter el laminado de compuesto a través de una cámara a temperatura elevada (32-99 °C).
- e. Enfriar el laminado de compuesto a temperatura ambiente.

5 La primera etapa de la invención es conformar la lámina termoplástica en el perfil final por termoformado u otro procedimiento de conformado. En el caso de fabricación de paneles, se puede evitar esta etapa ya que la lámina de plástico servirá como la superficie cosmética del compuesto acabado. El termoformado es el procedimiento de calentamiento de un material de plástico en forma de lámina a su temperatura de procesado particular y de conformado de material caliente y flexible contra los contornos de un molde por medios mecánicos (por ejemplo, herramientas, tapones, molde sólido, etc.) o medios neumáticos (por ejemplo, diferencial en presión de aire creada extrayendo vacío o usando la presión de aire comprimido). Cuando se mantiene con la forma del molde y se deja que enfrie, el material de plástico retiene la forma y el detalle del molde. La descripción detallada del termoformado se puede encontrar en "Plastic Engineering Handbook of SPI" publicado por Van Nostrand Reinhold.

10 La segunda etapa de la invención es laminar detrás de la lámina termoplástica formada con un sistema de resina termoendurecible. El procedimiento de laminado se puede realizar por moldeo abierto o por moldeo cerrado. El procedimiento de moldeo abierto incluye procedimientos de pulverización con pistola y de moldeo a mano y el de moldeo cerrado incluye moldeo en húmedo, moldeo por transferencia de resina (RTM), RTM asistido a vacío y moldeo por infusión a vacío. Estos procedimientos de moldeo son conocidos en general en la industria de compuestos para producir partes a temperatura ambiente (sin calentar el molde). El laminado puede contener inserción o material de núcleo para reforzar además los compuestos, como práctica general en la fabricación de compuestos. Normalmente, el grosor del laminado de la resina termoendurecible es menor de 0,635 cm (1/4 pulgadas), preferentemente menor de 0,318 cm (1/8 pulgadas).

15 El tiempo de gelificación del sistema de resina termoendurecible puede ser cualquiera desde varios minutos hasta varias horas dependiendo de la condición del procesado y de la configuración de la parte. El calentamiento del laminado de compuesto se produce normalmente después de que el laminado termoendurecible gelifique y alcance su pico exotérmico. El calentamiento no debe realizarse antes de que el laminado termoendurecible alcance su punto de gelificación debido a la menor viscosidad de resina y a la temperatura elevada lo que provocará que la resina se salga. El calentamiento se puede realizar antes de que la resina termoendurecible alcance su pico exotérmico. Sin embargo, las temperaturas de calentamiento no deberían provocar que el pico exotérmico del laminado exceda la temperatura de transición vítrea de los materiales termoplásticos. La temperatura de calentamiento de la invención puede ser de desde 32 hasta 99 °C (90 a 210 °F), y preferentemente de desde 43 hasta 88 °C (110 a 190 °F). El tiempo de calentamiento de esta invención es de desde 5 minutos hasta 12 horas, preferentemente es de desde 10 minutos hasta 6 horas. El tiempo de calentamiento está relacionado con la temperatura del procedimiento. Cuanto más alta sea la temperatura del procedimiento, más corto podrá ser el tiempo de calentamiento. La temperatura de calentamiento y el tiempo se pueden optimizar además con el procedimiento de fabricación del compuesto, por lo que los compuestos acabados requerirán un tiempo de calentamiento mínimo para lograr la fuerza de unión máxima. La producción del producto acabado se incrementará considerablemente con la presente invención.

20 Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la invención. No se deben tomar como limitantes del alcance de la invención reivindicada. A menos que se establezca de otro modo, todos los porcentajes y las proporciones de las cantidades son en peso.

40 **Prueba de adhesión**

Se determina la unión entre los materiales termoplásticos y termoendurecibles realizando una prueba de estiramiento. Este tipo de prueba no cuantifica la fuerza de unión secundaria, pero permite la evaluación de la integridad del enlace secundario por la evaluación de la ubicación y del modo de fallo. El procedimiento de prueba es:

- 45 1. Preparar una sección termoformada de termoplástico por procedimientos de producción estándar. Es importante usar material termoformado ya que la operación de termoformado influencia la adhesión. Colocar una tira de película de Mylar u otro material de liberación en un borde del laminado para que actúe como punto de iniciación del fallo.
2. Aplicar el laminado de refuerzo por procedimientos de producción estándar.
3. Dejar que el laminado de refuerzo cure hasta una dureza de Barcol de al menos 20.
4. Separar físicamente el laminado en el punto de iniciación del fallo.
- 50 5. Juzgar el modo de fallo de acuerdo con la siguiente definición:

Malo - ninguna adhesión y con el aspecto de impresión de fibra sobre substrato, se desprende con bastante facilidad.

Mínimo - ninguna adhesión pero ligeramente más difícil de desprender con rotura de fibra muy mínima sólo en la

parte posterior del laminado, aún hay presencia de impresión de fibra sobre el sustrato, fibra mínima sobre el sustrato.

- 5 Bueno - difícil de retirar y con una cantidad buena (30 - 70 por ciento de cobertura) de fibra de vidrio sobre el sustrato y rotura de fibra sobre la parte posterior del laminado. La presencia de fibra de vidrio sobre el sustrato significa fallo del laminado, lo que indica que el enlace del sustrato es más fuerte que la fuerza del enlace interlaminar.

Excelente - mucha fibra de vidrio presente (75 - 100 por ciento) o no se puede retirar completamente.

Materiales termoplásticos usados en la prueba de adhesión

- 10 Se seleccionaron varios tipos de materiales termoplásticos para la prueba de adhesión. Estos materiales están comercialmente disponibles del fabricante de láminas termoplásticas o bien del proveedor por la fabricación de accesorios sanitarios después del procedimiento de termoformado. Las descripciones de estos materiales termoplásticos se enumeran a continuación:

- A. Lámina de ABS/acrílico elaborada por Plastics Unlimited - unida a un lado de ABS
- B. Solakote / 555 White Smooth suministrado por Allen Extruders
- 15 C. Solakote / 555 Black Smooth suministrado por Allen Extruders
- D. Black 9504 / ABS 552 Santex suministrado por Allen Extruders
- E. Dow 555 Blue Santex suministrado por Allen Extruders
- F. Lámina de ABS/acrílico elaborada por Plastics Unlimited - unida a un lado de acrílico

Procedimientos de curado y post-curado de laminado para la prueba de adhesión

- 20 a) Curado a temperatura ambiente (TA) a 25 °C (77 °F) durante 20 h
- b) curado a TA a 25 °C (77 °F) durante 1 semana
- c) curado a TA a 25 °C (77 °F) durante 2 semanas
- d) 4 h a 65,6 °C (150 °F)
- e) 3 h a 65,6 °C (150 °F)
- 25 f) 2 h a 65,6 °C (150 °F)
- g) Curado a TA 2 semanas las 2 h a 65,6 °C (150 °F)
- h) 2,5 h a 48,9 °C (120 °F)
- i) 2 h a 48,9 °C (120 °F)
- j) 1 h a 82,2 °C (180 °F)
- 30 k) 20 min a 82,2 °C (180 °F)
- l) 10 min a 82,2 °C (180 °F)
- m) 3 h a 82,2 °C (180 °F)

Preparación de laminados para la prueba de adhesión

- 35 Se llevaron a cabo todas las pruebas de adhesión realizadas con 3 capas de malla de hebra continua (MHC) de fibra de vidrio de 1,5 onzas (42,5 g). Se catalizaron las resinas con peróxido de metil etil cetona (DDM-9, Arkema). Los tiempos de gelificación de las diferentes resinas variaron de 6 a 30 minutos. Se colocaron normalmente las muestras de adhesión que se sometieron a post-curado en el horno después de la gelificación de la resina y durante la exotermia del laminado o justo después.

Ejemplos de 1 a 6 - Preparación de resinas de poliéster insaturadas

- 40 Se prepararon los ejemplos de 1 a 5 siguiendo el estándar industrial para preparar las resinas de poliéster insaturadas. Se han potenciado estas resinas con octoato de cobalto, co-promotores y otros aditivos. Se seleccionaron diferentes tipos de resinas de poliéster insaturadas usadas normalmente para procedimientos de laminados termoendurecibles, y

5 estas resinas están comercialmente disponibles de proveedores de resina importantes como STYPOL 040-4040, resinas de laminado de tipo LHP, LSP, LGP y LAB de Cook Composites and Polymers (CCP). En estas pruebas se incluyeron varias resinas de poliéster insaturadas de DCPD alto (ejemplos 1 y 2 con un contenido mayor de un 40 % de DCPD en polímero), que tenían una propiedad de adhesión mala con respecto al material termoplástico. La resina de PI de perfil bajo (ejemplo 6), OPTIPLUS 040-8077 de CCP contiene un 10 % en peso de acetato de polivinilo como aditivo de perfil bajo en la resina. Las propiedades de resina típicas de estas resinas de poliéster insaturadas se enumeran en la tabla 1.

Tabla 1 - Propiedades de las resinas de los ejemplos de 1 a 6

	Tipo de resina	MNV (%)	Viscosidad (cP) (1cP = 1 mPa·s)	Tiempo de gelificación de copa (min., 1,5 % de MEKP)
Ejemplo 1	Resina de PI de DCPD alto (CCP 040-4040)	68,0	480	15,0
Ejemplo 2	Mezcla de IP de DEG-ISO / DCPD alto (CCP LHP)	66,0	500	18,0
Ejemplo 3	Resina de PI orto cubierta en el extremo (CCP LAB)	57,3	110	12,0
Ejemplo 4	Resina de IP de DCPD (CCP LSP)	57,0	115	8,0
Ejemplo 5	Resina de IP orto (CCP LGP)	49,0	165	16,0
Ejemplo 6	Resina de PI de DCPD bajo (CCP 040-8077)	49,5	250	15,0

Ejemplos de 7 a 38 - Resultados de la prueba de adhesión

10 Se llevaron a cabo los ejemplos de 6 a 35 para determinar el efecto del material, la temperatura de post-curado y el tiempo de post-curado en la adhesión de material termoplástico y laminado termoendurecible. Los resultados de la prueba de adhesión se enumeran en la tabla 2. Las descripciones de las letras que representan el material termoplástico y el programa de post-curado se dan en secciones anteriores. Los programas de post-curado de a a c se realizan a temperatura ambiente aproximadamente a 20-25 °C con intervalos de tiempo diferentes de hasta 2 semanas.

Tabla 2 - Resultados de la prueba de adhesión

	Resina termoendurecible	Resina termoplástica	Programa de post-curado	Prueba de adhesión
Ejemplo 7	Ej. 1	A	h	Mala
Ejemplo 8	Ej. 1	A	f	Excelente
Ejemplo 9	Ej. 2	A	b	Mala
Ejemplo 10	Ej. 2	A	f	Excelente
Ejemplo 11	Ej. 2	B	b	Mala
Ejemplo 12	Ej. 2	B	e	Excelente
Ejemplo 13	Ej. 2	C	b	Mala
Ejemplo 14	Ej. 2	C	h	Excelente
Ejemplo 15	Ej. 2	D	h	Mala
Ejemplo 16	Ej. 3	A	a	Mala
Ejemplo 17	Ej. 3	A	f	Excelente
Ejemplo 18	Ej. 3	C	a	Mala
Ejemplo 19	Ej. 3	C	d	Excelente

(continuación)

Ejemplo 20	Ej. 3	D	c	Mala
Ejemplo 21	Ej. 3	D	g	Excelente
Ejemplo 22	Ej. 3	E	a	Mala
Ejemplo 23	Ej. 3	E	d	Mínima
Ejemplo 24	Ej. 4	C	a	Mala
Ejemplo 25	Ej. 4	C	l	Mínima
Ejemplo 26	Ej. 4	C	d	Excelente
Ejemplo 27	Ej. 4	F	a	Mala
Ejemplo 28	Ej. 4	F	f	Excelente
Ejemplo 29	Ej. 5	A	a	Mala
Ejemplo 30	Ej. 5	A	f	Excelente
Ejemplo 31	Ej. 5	B	b	Mínima
Ejemplo 32	Ej. 5	C	a	Mala
Ejemplo 33	Ej. 5	C	d	Excelente
Ejemplo 34	Ej. 5	E	a	Mala
Ejemplo 35	Ej. 5	E	d	Mínima
Ejemplo 36	Ej. 5	E	m	Buena
Ejemplo 37	Ej. 6	C	a	Buena
Ejemplo 38	Ej. 6	C	d	Excelente

Los resultados de la prueba de adhesión muestran que la unión entre el material termoplástico y el laminado termoendurecible era mala o bien mínima antes del post-curado a la temperatura elevada. En algunos casos, la adhesión entre el material termoplástico y el laminado termoendurecible aún era mala incluso después de que los compuestos se pusieran a 48,9 °C (120 °F) durante 2,5 horas. El post-curado a una temperatura mayor mejoró la adhesión de la resina de DCPD al material termoplástico, como se indica en los ejemplos 6 y 7. El post-curado de los laminados de compuestos a la temperatura elevada en intervalos de tiempo diferentes mostró una mejora de la adhesión sobre un tiempo de post-curado más largo, como se indica en los ejemplos 33, 34 y 35.

5

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para mejorar la adhesión entre un laminado termoendurecible y una envoltura termoplástica en la fabricación de laminados de plástico reforzados que comprende:
 - a) Conformar la lámina termoplástica por termoformado u otros procedimientos de conformación
 - b) Laminar detrás de la lámina termoplástica formada con un sistema de resina termoendurecible
 - c) Esperar hasta que el sistema de resina termoendurecible se gelifique y/o alcance el pico exotérmico
 - d) Someter el laminado de compuesto a través de una cámara a temperatura elevada
 - e) Enfriar el laminado de compuesto a temperatura ambiente y
- 5 en el que dicha lámina termoplástica incluye al menos uno de: acrílicos, acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA), termoplástico modificado de estas clases, combinaciones de estos termoplásticos en una lámina co-extrudida, o cualquier tipo de láminas termoplásticas que se pueden suavizar por el monómero en dicho sistema de resina termoendurecible, y
- 10 en el que dicho sistema de resina termoendurecible incluye al menos una de una resina de poliéster insaturada, una resina de éster de vinilo, o de una combinación de ambas.
- 15 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho sistema de resina termoendurecible tiene un contenido en monómero de un 25 a un 55 por ciento en peso, preferentemente de un 29 a un 45 por ciento en peso, y más preferentemente de un 29 a un 40 por ciento en peso respecto al peso total de dicho sistema.
3. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en el que dicho sistema de resina termoendurecible está con o sin carga.
- 20 4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha resina de poliéster insaturada incluye una resina de perfil bajo.
5. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en el que dicha resina de poliéster insaturada incluye una resina de poliéster insaturada de tipo DCPD.
- 25 6. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicho laminado termoendurecible es un material compuesto reforzado con fibra.
7. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicho laminado termoendurecible contiene al menos una inserción o al menos un material de núcleo.
8. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicho laminado tiene un grosor menor de 0,635 cm, preferentemente menor de 0,318 cm.
- 30 9. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicho laminado termoendurecible se prepara por un procedimiento de moldeo abierto o bien por un procedimiento de moldeo cerrado, y tiene un grosor de laminado menor de 0,635 cm, preferentemente menor de 0,318 cm.
10. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la temperatura dentro de la cámara es de 32 a 99 °C, preferentemente de 43 a 88 °C.
- 35 11. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el tiempo de residencia dentro de la cámara es de 5 minutos hasta 12 horas, preferentemente de 10 minutos hasta 6 horas.
12. Uso de un procedimiento como se define de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que es para fabricar laminados de plástico reforzados para accesorios sanitarios, aplicaciones de transporte, marítimas y de construcción.
- 40 13. Uso de acuerdo con la reivindicación 12, en el que dichos accesorios sanitarios son receptores de ducha, baños, bañeras, lavabos, inodoros y similares.