

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 783**

51 Int. Cl.:
B32B 5/12 (2006.01) **C08L 67/07** (2006.01)
B32B 3/00 (2006.01) **C09J 4/00** (2006.01)
B32B 25/02 (2006.01) **C09J 4/06** (2006.01)
C08K 9/00 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08L 3/04 (2006.01)
C08L 61/22 (2006.01)
C09J 101/00 (2006.01)
C09J 5/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **03816098 .2**
96 Fecha de presentación: **20.10.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1560705**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.08.2005**

54 Título: **Dimetacrilatos a base de poliéster diseñados para aplicaciones de laminación**

30 Prioridad:
21.10.2002 US 274589

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.08.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.08.2012

73 Titular/es:
**ASHLAND LICENSING AND INTELLECTUAL
PROPERTY LLC
5200 BLAZER PARKWAY
DUBLIN, OH 43017, US**

72 Inventor/es:
**RILEY, Daniel,J. y
LOZA, Roman**

74 Agente/Representante:
Ungría López, Javier

ES 2 386 783 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

Dimetacrilatos a base de poliéster diseñados para aplicaciones de laminación

5 **Referencia cruzada a solicitudes relacionadas**

Ninguna.

10 **Declaración que considera la investigación federalmente patrocinada**

No aplicable.

Antecedentes de la invención

15 La presente invención se relaciona generalmente a resinas de laminación, tales como se utilizan en bañeras, duchas y aplicaciones marinas, y más particularmente a una resina de laminación de bajo contenido en estireno para formulaciones de bajo VOC (contenido orgánico volátil).

20 La cantidad de estireno necesaria para diluir resinas de laminación, tales como resinas de poliéster insaturadas, a una viscosidad de aplicación apropiada (~250 cps) es de preocupación desde un punto de vista ambiental y de seguridad. Las resinas de laminación típicas en esta técnica requieren de entre aproximadamente 35% y 60% de estireno. Los intentos para dirigirse a este punto han conducido a desarrollos que son comercialmente costosos de implementar.

25 Las piezas producidas a partir de las resinas de laminación generalmente son referidas como piezas compuestas de fibra reforzada. La fibra de refuerzo incluye, *inter alia*, fibras de vidrio, carbono, poliméricas y similares. Tales piezas de fibra reforzada se pueden hacer de una variedad de materiales y mediante varios procesos. Los procesos para elaborar compuestos de fibra reforzada se pueden dividir en dos tipos generales: procesos de molde cerrado y molde abierto. En un proceso de molde cerrado la pieza compuesta es fabricada de una manera en la cual la resina antes del curado no se expone al medio ambiente. Los procesos de molde cerrado comunes incluyen el moldeo de láminas, moldeo inyectado de reacción estructural por moldeo en volumen (SRIM), moldeo de transferencia de resina (RTM), y varios procesos de moldeo asistidos con vacío. Las emisiones de estireno son de menor preocupación en los procesos de molde cerrado puesto que la resina sin curar no se expone al medio ambiente.

35 Los procesos de molde abierto son la segunda clasificación general de procesos de moldeo. Los procesos de molde abierto comunes incluyen rociado, extendimiento manual, moldeo rotacional, enrollamiento de filamento y similares. En los procesos de molde abierto, un lado de la lámina permanece expuesto al medio ambiente. Así, el estireno en la resina de laminación puede evaporarse. El estireno se ha clasificado como un contaminante del aire peligroso (HAP). La reducción del contenido de estireno de las resinas de laminación se cree que da como resultado menores emisiones de HAP y un medio ambiente más limpio.

40 El documento US5747607 desvela composiciones de moldeo de lámina que comprenden poliésteres protegidos terminalmente con metacrilato de glicidilo y estireno en una cantidad de menos del 35% en peso. La viscosidad de las composiciones en el momento del moldeo es de 6 a 20 millones de centipoise.

45 El rociado es comúnmente utilizado para fabricar piezas usando una resina de laminación y refuerzo de fibra de vidrio. En este proceso se utiliza una "pistola cortadora". La superficie de un molde se rocía con una mezcla de resina de laminación y fibra de vidrio cortada. Justo antes de la aplicación, los aditivos se mezclan en la resina para promover el endurecimiento (es decir, curado). Una vez que la superficie del molde se cubre con una cantidad apropiada de fibra de vidrio y resina, la superficie puede ser laminada para ayudar a escapar el aire atrapado. Esta etapa es llamada "laminado". Alternativamente, se pueden utilizar esterillas de fibra de vidrio tejida. La resina de laminación luego se aplica a la esterilla y la superficie se lamina para retirar el aire atrapado. En cualquier aspecto se pueden construir capas múltiples. Estas capas pueden ser del mismo o diferente material. Puesto que el molde puede tener superficies no uniformes, es deseable que la resina de laminación posea la habilidad para rellenar los huecos resultantes. También, es importante que la resina permanezca sin curar y fluida durante tiempo suficiente para permitir la colocación de la segunda capa en contacto con la primera capa. Una resina que endurece muy rápidamente no permite flexibilidad en el proceso de fabricación. Así, la duración de tiempo en que la resina es fluida se mide y es referida como "tiempo de gel". Después de que la resina de laminación ha gelificado, esta no está por más tiempo fluida pero no dura. El endurecimiento (curado) toma lugar después de que la resina ha gelificado.

60 Usualmente la pieza es suficientemente dura de modo que se puede retirar del molde dentro de 2 a 24 horas de gelación. Los tiempos de endurecimiento pueden ser acortados al colocar las piezas compuestas en un horno mantenido a, por ejemplo, 50°-100°C durante, por ejemplo, 1-3 horas. Cuando están siendo fabricadas piezas grandes el uso de un horno puede que no sea práctico.

65

Breve resumen de la invención

Una pieza compuesta formada de por lo menos una capa de fibra reforzada al combinar refuerzo de fibra con una composición de resina de laminación, luego al causar que la composición de resina de laminación endurezca (es decir, curado) a temperatura ambiente o elevada. La composición de resina de laminación está compuesta de un poliol que se ha terminado en el extremo con un grupo alquil (met)acrilato y diluida con menos de aproximadamente 35% en peso de estireno. Se adicionan aditivos a la composición de resina de laminación para ajustar la vida útil y el tiempo de gel. Adicionalmente, se adicionan aditivos para endurecer y curar la resina. En la elaboración de la resina de laminación, el alquil (met)acrilato sin reaccionar se puede hacer reaccionar con un epoxi para inducir la reacción hasta la terminación.

Descripción detallada de la invención

Los materiales de poliol están basados en macromoléculas con una cadena principal de poliéster o poliéter. En los polioles de poliéster, un ácido dibásico se condensa con un alcohol polihídrico o glicol. El diácido puede ser saturado, aromático, o contener insaturación. Los polioles basados en el producto de reacción de alquilenóxidos (por ejemplo, óxido de etileno) y bis-fenol A también se pueden utilizar solos o en combinación con el poliol de poliéster. El poliol, luego, se termina con un (met)acrilato. La reticulación de esta cadena principal de poliéster acrilado, a través del componente de acrilato terminal, más comúnmente con estireno, produce una estructura tridimensional. Información adicional sobre poliésteres se puede encontrar, por ejemplo, por referencia a Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3ª Ed., Vol. 11, pág. 129-138, John Wiley & Sons, Nueva York, NY (1982), la descripción de la cual es incorporada expresamente en el presente documento por referencia. Además de los grupos (met)acrilato, se pueden utilizar grupos (alquil)acrilato como los agentes de terminación con grupos alquilo que varían de grupos de C₁ a C₈. Llevado con la terminología en este campo, el grupo entre paréntesis es opcional. Así, "(alquil)acrilato significa "acrilato y alquilacrilato".

Ejemplos de ácidos dibásicos bien conocidos en la técnica de poliéster incluyen, por ejemplo, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebásico, ácido dodecanodioico, ácido tetrahidroftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido ortoftálico, ácido tereftálico, ácido maleico (y fumárico), anhídridos correspondientes y similares, y mezclas de los mismos. Preferentemente, tales ácidos dicarboxílicos adecuados contienen de aproximadamente 4 a 12 átomos de carbono.

Adecuados como glicoles incluyen virtualmente cualquier alcohol dihidrico difuncional conocido, por ejemplo, alquilenglicoles, típicamente que varían de aproximadamente 2 a 8 átomos de carbono (incluyendo cicloalquilenglicoles). Ilustrativo de tales dioles son etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,3-pentanodiol, 1,2-hexanodiol, 3-metil pentano-1,5-diol, 1,4-ciclohexanodimetanol, neopentilglicol, ciclohexano dimetanol, 2,2,4-trimetil pentanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, bis-fenol A, trimetilol etano, trimetilol propano, dicitlopentadienglicol, dibromopentil glicol, y similares, y mezclas de los mismos. Dietilenglicol, polipropilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, tripropilenglicol, polietilenglicol, y similares adicionalmente pueden ser usados como sea necesario, deseable, o conveniente.

Generalmente, la temperatura de esterificación se mantiene en el intervalo de aproximadamente 150-230°C y se usa un catalizador de esterificación. Tales catalizadores son convencionales e incluyen, por ejemplo, tetracloruro de titanio, acetato de zinc, óxido de zinc, oxilato estañoso, óxido de dibutil estaño, y similares. Estabilizantes de color convencionales, por ejemplo trilauroil fosfito o similares, también pueden ser incluidos en la mezcla de reacción.

La resina de poliéster luego puede ser terminada en el extremo con ácido metacrílico (o anhídrido). Ampliamente, se pueden utilizar ácidos alquilacrílicos, pero por facilidad de condensación del agua del sistema, se prefiere el ácido metacrílico. Un exceso molar de ácido metacrílico se usa con las condiciones de reacción de condensación convencionales prevalecientes. Información adicional sobre esta reacción de condensación se puede encontrar en las Patentes Japonesas Nos. JP 07007604 y 07103291 y las Solicitudes de Patentes Japonesas Nos. 49040329 y 63210143, las descripciones de las cuales son incorporadas expresamente en el presente documento por referencia.

A conversión de alrededor de 80% poco más o menos, la reacción de condensación puede pararse. Así, se puede adicionar un epóxido a la mezcla de reacción para reaccionar con el monómero de metacrilato sin reaccionar para acelerar la reacción y llevarla hasta la terminación, así como adicionar sólidos resinosos adicionales a la composición de laminación final. Una variedad de resinas epoxi puede ser utilizada, tales como, por ejemplo, éteres poliglicidílicos de polioles polihídricos, tal como etilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,2,6-hexanotriol, glicerol, y 2,2-bis(4-hidroxi ciclohexil)propano; éteres poliglicidílicos de ácidos policarboxílicos alifáticos y aromáticos, tales como, por ejemplo, ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido tereftálico, ácido 2,6-naftalen dicarboxílico y ácido linoleico dimerizado; éteres poliglicidílicos de polifenoles, tales como, por ejemplo, bis-fenol A, bis-fenol F, 1,1-bis(4-hidroxifenil)etano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)isobutano, y 1,5-dihidroxi naftaleno; resinas epoxi modificadas con porciones de acrilato o uretano; resinas epoxi de glicidilamina; y resinas novolak; y similares y mezclas de las mismas.

Se debe entender que, mientras que las resinas de laminación metacriladas se pueden usar solas para fabricar piezas de fibra reforzada, ellas también se pueden mezclar con otras resinas de laminación para mejorar el rendimiento y/o incrementar su curado. Ejemplos de resinas adecuadas que se pueden mezclar con las resinas de laminación metacriladas incluyen, por ejemplo, resinas de poliéster insaturadas (incluyendo aquellas hechas con diclopentadieno, DCPD), resinas de éster vinílico, resinas acrílicas, resinas de poliéter, resinas de poliamina, resinas de poliamida, resinas alquídicas, y similares y mezclas de las mismas. Los aditivos incorporados en el material de poliéster metacrilado son de naturaleza convencional. Por consiguiente, se incorporan agentes de curado adecuados, agentes de aceleración y similares. Los pigmentos, agentes de liberación, plastificantes, aditivos de baja contracción, y mejoradores de superficie, y similares también se usan como sea necesario, deseable o conveniente de manera convencional.

La aplicación de la composición de resina de laminación más frecuentemente es mediante técnicas de aplicación de rocío. Así, la viscosidad del poliéster metacrilado necesita ser adecuado para el mismo. La aplicación de recubrimiento con rodillo requiere todavía una viscosidad de aplicación diferente. Ampliamente, las viscosidades de aplicación deben ser menores que aproximadamente 1000 cps, generalmente menores que aproximadamente 500 cps, y menores que aproximadamente 250 cps para la aplicación por rocío del poliéster metacrilado.

Mientras que el poliéster metacrilado, se curará a través del tiempo a temperatura ambiente, frecuentemente el laminado será calentado a aproximadamente 60° a 150°C por tiempos que varían de aproximadamente 5 a aproximadamente 500 minutos. Tales programas de calentamiento se practican a costa de la velocidad de la línea y los costos de energía.

Mientras que la invención se ha descrito con referencia a una modalidad preferida, aquellos expertos en la materia entenderán que varios cambios se pueden hacer y equivalentes pueden ser sustituidos por elementos de los mismos sin apartarse del alcance de la invención. Además, muchas modificaciones se pueden hacer para adaptar una situación o material particular a las enseñanzas de la invención sin apartarse del alcance esencial de la misma. Por lo tanto, se propone que la invención no sea limitada a la modalidad particular divulgada como el mejor modo contemplado para llevar a cabo esta invención, sino que la invención incluirá todas las modalidades que caen dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. En esta solicitud todas las unidades están en el sistema métrico y todas las cantidades y porcentajes están en peso, a menos que se indique expresamente de otra manera. También, todas las citas referidas en la presente son incorporadas expresamente en la presente por referencia.

Ejemplos

EJEMPLO 1

Preparación de la Resina de Poliéster Metacrilada

Una marmita de 2 litros equipada con una camisa, columna Vigeroux, entrada de gas, condensador y trampa Dean Stark se cargó con los siguientes ingredientes:

TABLA 1

Ingrediente N°	Ingrediente	Peso Deseado (g)	Peso cargado (g)
1	Polímero de polietilen tereftalato	288,55	288,69
2	2-metil-1,3-propanodiol	283,88	284,00
3	Acetato de Zinc	0,860	0,8643
4	Hidroquinona (solución al 20% en etilenglicol/metanol)	0,215	0,2682
5	Polímero de polietilen tereftalato	288,55	289
6	Trifenilantimonio	6,85	6,8592
7	MEHQ	1,52	1,5237
8	Anhídrido metacrílico	659,17	659,17
9	Anhídrido metacrílico	288,60	288,77

Los primeros 4 ingredientes se cargaron en la marmita y se calentaron a 410°F. Cuando los ingredientes de reacción llegaron a estar homogéneos, el ingrediente 5 se adicionó y una temperatura de 410°F se mantuvo hasta 4 horas después de que la mezcla de reacción fue homogénea. La mezcla de reacción se enfrió y los ingredientes 6-8 luego se cargaron en la marmita y luego se calentaron a 235°F con un rociamiento de aire/nitrógeno (50/50), y un condensador se conectó directamente al reactor. Después de 4,5 horas de tiempo de reacción, el ingrediente 9 se adicionó a la mezcla de reacción y una temperatura de 235°F se mantuvo durante 7 horas. La resina luego se expuso a una presión reducida usando una bomba de vacío para retirar el ácido metacrílico. La destilación se continuó hasta que se obtuvo un valor de ácido de menos de 25. El producto de poliéster final (6720-24) presentó un valor de ácido de 8,1, un valor de hidroxilo de 3,6 y 85,4% de sólidos no volátiles.

EJEMPLO 2

Ensayo de la Composición de Resina de Laminación del Ejemplo 1

5 Moldeados por vaciado de resina pura se prepararon a partir de poliéster metacrilado del Ejemplo 1 a 78,7% de sólidos no volátiles (6720-124-1) y a 85,4% de sólidos no volátiles (6720-124-2) al curar una mezcla de la resina y peróxido de benzoilo al 1% y perbenzoato de butilo terciario al 0,5% entre dos placas de vidrio separadas por una junta de caucho de silicona de 3,2 mm. El siguiente ciclo de curado se utilizó: 160°F durante 2 horas, luego 200°F durante 1 hora, luego 280°F durante 2 horas.

10 Los moldeados por vaciado se probaron como sigue:

Tensión (ASTM D-638m MAT-2202)

15 Probador Automatizado Instron Serie IX.

Gasto de muestra: 5 pts/s.

Velocidad de la cruceta de cabeza: 0,2000 pg/min.

20 2ª velocidad de la cruceta de cabeza: 0,000 pg/min.

Intervalo de carga de escala completa: 10000 lbf.

25 Temperatura de Distorsión Térmica bajo Carga (ASTM D-648, MAT-2250)

Esfuerzo de fibra máximo: 264 psi

Medio de inmersión: aceite de silicona

30 Los siguientes resultados se registraron:

TABLA 2

Resultados del Ensayo de Tensión-Muestra 6720-124-1						
Muestra N°	Resistencia a la Tensión Max. (psi)	Módulo (ksi)	Alargamiento a Carga Max. (%)	Alargamiento a rotura m	Ancho (pg)	Espesor (pg)
1	8721	474,4	2,4	2,67	0,502	0,110
2	10069	474,6	2,85	3,22	0,514	0,105
3	10951	470,6	3,05	3,67	0,508	0,109
4	10308	470,0	2,99	2,99	0,508	0,107
5	10003	490,2	2/51	3/22	0,507	0,109
Media	10010	475,9	2,75	0,108	0,503	0,108
SD*	812	8,2	0,31	0,37	0,004	0,002

*SD es desviación estándar

35

TABLA 3

Resultados del Ensayo de Tensión-Muestra 6720-124-2						
Muestra N°	Resistencia a la Tensión Max. (psi)	Módulo (ksi)	Alargamiento a carga Max. (%)	Alargamiento a rotura (%)	Ancho (pg)	Espesor (pg)
1	11592	481,5	3,61	3,61	0,502	0,124
2	10695	489,0	3,02	3,76	0,504	0,125
3*	9575	451,8	2,58	2,58	0,504	0,123
4	11239	507,9	3,07	3,07	0,506	0,124
5	10759	486,8	3,07	3,73	0,506	0,124
Media	10759	486,8	3,00	3,35	0,504	0,124
SD	764	22,4	0,40	0,51	0,002	0,001

TABLA 4

Resultados de HDT Bajo Carga			
Muestra	Espécimen N°	Temp. (°C)	Temp. (°F)
6720-124-1	1	116,5	241,7
	2	115,1	239,2
	Media	115,6	240,4
	SD	1,0	1,8
6720-124-2	1	116,1	241,0
	2	115,1	239,2
	Media	115,6	240,1
	SD	0,7	1,3

TABLA 5

Viscosidad en Contenidos de Estireno Diferentes		
Muestra	% de Estireno	Viscosidad (cps)
6720-124	0	2195
6720-124	10	280

- 5 Estos resultados demuestran que este material con bajo contenido de estireno tiene tanto propiedades físicas como térmicas excelentes así como una viscosidad utilizable para las aplicaciones de rociado.

EJEMPLO 3

10 Post-Reacción del Ácido Metacrílico en Exceso con la Resina Epoxi

- La reacción de condensación entre el ácido metacrílico y un poliol basado en PET (aducto de PET/2-metil-1,3-propano diol/neopentil glicol) se corrió con un exceso de ácido metacrílico en solvente de tolueno con trifetil antimonio, p-benzoquinona, y ácido metano sulfónico como catalizadores. Una vez que la esterificación se ha hecho
 15 lenta, el catalizador ácido (ácido metano sulfónico, MSA) se neutralizó con hidróxido de tetrametil amonio y el tolueno se retiró por destilación. Luego, una resina epoxi de bis-fenol A (EPSON® 828 resina epoxi líquida de bis-fenol difuncional A/epiclorhidrina líquida, peso equivalente de epóxido 185-192, viscosidad en poises @ 25°C de 100-150, densidad de 1,16 g/ml @ 25°C, Resolution Performance Products, LLC, Houston, TX) se adicionó para reaccionar con el ácido metacrílico residual (exceso y sin reaccionar). Este adhesivo puro es la muestra 6702-184.
 20 Otra resina, 6702-187ST, se preparó de la misma manera con una etapa de procesamiento adicional en la cual los componentes volátiles de las resinas se retiraron mediante la separación con vacío.

- Estas dos resinas de laminación terminadas en metacrilato se mezclaron con una resina de poliéster insaturada (AROPOL™ 8014, disponible de Ashland Chemical, 5200 Blazer Parkway, Dublin, OH 43017) y el contenido de
 25 estireno se ajustó con estireno al 28% (Ejemplo 3-A y 3-B). Una resina de laminación comparativa (3-Comp.) se preparó al mezclar las resinas de éster vinílico AROPOL™ 914 (disponibles de Ashland Chemical, 5200 Blazer Parkway, Dublin, OH 43017) con el AROPOL™ 8014 y la viscosidad se ajustó a 200 cps con estireno. Las dos mezclas de resina de laminación experimentales y la mezcla de resina comparativa se promovieron y se curaron usando peróxido de metil etil cetona (Lupersol DDM-9 disponible de Elf Atochem North America, Inc. 2000 Market St.
 30 Philadelphia, PA 19103, marcado como MEK-P en la tabla). Después de un post curado los moldeados por vaciado se sometieron al ensayo con los resultados resumidos en la Tabla 6 que son registrados.

TABLA 6

Datos de Tensión, Flexión y Ebullición de Agua Para el Moldeado por Vaciado ID			
Ejemplo	3-Comp.	3-A	3-B
Moldeado por Vaciado ID (6824-)	75-203	63-209	63-208
Aropol 8014	50%	50%	50%
Aropol 914	50%	--	--
6702-184	--	50%	--
6702-187ST	--	--	50%
Estireno	34%	28%	28%
Viscosidad (Brookfield @ 25°C)	200	148	170
Datos de Ensayo @ 140°F de Post-Curado		O	
Dureza Barcol	46	47	44
Resistencia a la Tensión (psi)	9.431	10.171	10.493
Módulo de Tensión (ksi)	514	535	535
Alargamiento a rotura	2,22%	2,324%	2,49%
Resistencia de flexión (psi)	17.921	16.534	16.575

ES 2 386 783 T3

Datos de Tensión, Flexión y Ebullición de Agua Para el Moldeado por Vaciado ID			
Ejemplo	3-Comp.	3-A	3-B
Módulo de flexión (ksi)	501	514	507
Agua @ 212°F 6-d			
Absorción	2,00%	2,16%	1,79%
Extracción	-0,08%	0,01%	-0,01%
Cambio físico*	0	1	0
Datos de ensayo @ 300°F de Post-Curado			
Dureza Barcol	48	48	45
HDT (°C)	111	94	100

* Ebullición en Agua - PC: 0 = sin cambio; 9 =ataque severo; en muestras re-secadas.

- 5 La resina de laminación derivada del poliéster metacrilado, tuvo una viscosidad menor y un menor contenido 5 de estireno con relación al Ejemplo Comparativo. Adicionalmente, las propiedades de tensión y de flexión y las propiedades de ebullición de agua de las muestras inventivas son tan buenas como aquellas de la resina Comparativa. El HDT más alto del Ejemplo 3-B muestra que la separación al vacío 10 se puede usar para mejorar el desempeño de HDT de la resina de laminación.

EJEMPLO 4

10 Propiedades de Dimetacrilatos Basados en Poliéster

Poliésteres adicionales se sintetizaron usando varios glicoles y ácidos dibásicos, y luego se terminaron con ácido dimetacrílico. La cantidad de estireno adicionada a las resinas se varió. Los resultados registrados se exponen enseguida.

15

TABLA 7

Dimetacrilatos Basados en Poliéster Curados con Peróxido de Benzoílo al 1% y perbenzoato de t-butilo al 0,5% (TBPB)						
Estireno (%)	Glicol/Acido*	Viscosidad (cps)	Resistencia a la Tensión (psi)	Módulo de Tensión (ksi)	Alargamiento	HDT (°C)
6,7	2 EG/P	1800	13784	665	2,70	67,0
16,7	2 EG/P	211	13970	631	3,17	69,5
0	2.2 EG/P	825	10593	786	1,60	75,6
6,0	2.2 EG/P	248	10889	739	1,74	78,2
0,7	2 DEG/P	594	8483	431	9,71	45,4
7,3	2 DEG/P	248	9221	451	8,11	47,5
0	2.2 EG/I	1430	9296	651	1,50	108
7,9	2.2 EG/I	277	9559	636	2,00	115
0	2 DEG/I	791	11317	516	5,25	50,6
6,6	2 DEG/I	261	11578	544	6,79	53,0
0	1,05 MPdiol/PET	2195	10010	476	3,15	116
10	1,05 MPdiol/PET	270	10759	487	3,35	116

*EG es etilenglicol
DEG es dietilenglicol
MPDiol es 2-metil-1,3-propano diol
P es ácido itálico
I es ácido isoftálico

EJEMPLO 5

(Muestra 6824-133-101)

20

Los siguientes materiales se cargaron a un recipiente de reacción de 2 l: 800 g de poliol de poliéster preparado mediante la digestión de poli(etilen tereftalato) con 2-metil-1,3-propanodiol y trimetilolpropano, TMP, 523 g de ácido metacrílico, 106 g de xileno, 2,6 g de trifetil antimonio, 0,33 g de p-benzoquinona y 6,5 g de ácido p-toluensulfónico monohidrato. La mezcla se calentó a 121 °C y el agua de reacción se retiró mediante la destilación como un azeótropo de xileno/agua. Durante las primeras 8 horas, el agua se retiró y el xileno se recicló nuevamente al reactor. Después de 8 horas se discontinuó el reciclado de xileno. Después de 11 horas, la mezcla se enfrió a 80°C y se adicionaron 13,8 g de hidróxido de tetrametil amonio (solución acuosa al 25%). La mezcla se pesó (1,297 g) y el valor de ácido (AV) se midió (92 mg KOH/g).

30

Se adicionó epoxi de bis-fenol A (312 g, Epon 828) al recipiente de reacción. La cantidad de bis-fenol A usada se calculó de modo que el AV sería reducido a aproximadamente 20. La mezcla se calentó a 121°C hasta que el AV ha disminuido a 21 y el valor de epoxi a 2,4. El producto final tuvo una viscosidad de 10.600 cps y podría ser usado para elaborar láminas después de la adición de aproximadamente 21% de estireno.

5

EJEMPLO 6

(Muestra 6824-144-101)

10 Los siguientes materiales se cargaron a un recipiente de reacción de 2 l: 800 g de poliol de poliéster (preparado al condensar, a 202°C con retirada de agua, una mezcla de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol y trimetilol propano, TMP), 622,6 g de ácido metacrílico, 114 g de xileno, 3,1 g de trifenil antimonio, 0,36 g de p-benzoquinona, y 7,0 g de ácido p-toluensulfónico monohidrato. La mezcla se calentó a 121°C y el agua de reacción se retiró mediante la destilación como un azeótropo de xileno/agua. Durante las 15 primeras 8 horas, el agua se retiró y el xileno se recicló nuevamente al reactor. Después de 8 horas, se discontinuó el reciclado de xileno. Después de 11 horas, la mezcla se enfrió a 80°C y se adicionaron 14,8 g de hidróxido de tetrametil amonio (solución acuosa al 25%). La mezcla se pesó (1,361 g) y el valor de ácido (AV) se midió (64 mg KOH/g).

20 Se adicionó epoxi de bis-fenol A (201 g, Epon 828) al recipiente de reacción. La cantidad de bis-fenol A usada se calculó de modo que el AV sería reducido a aproximadamente 20. La mezcla se calentó a 121°C hasta que el AV ha disminuido a 19 y el valor de epoxi a 3,6. El producto final tuvo una viscosidad de 1.220 cps.

EJEMPLO 7

25

Preparación de Láminas a partir de 6824-144-101 (Mejor Modo)

El material del Ejemplo 6 (392 g) se diluyó con estireno (58 g) y la solución resultante se filtró para retirar los sólidos suspendidos. A la solución filtrada se adicionó lo siguiente (por 100 g de resina filtrada) 0,4 g de NAP-ALL de cobalto al 6% (disponible de OM Group, Inc. 2301 Scranton Rd., Cleveland, OH 44113) 0,1 g de N,N-dimetilalanina (disponible de Sigma-Aldrich, P.O. Box 2060, Milwaukee, WI 53201), 0,03 g BYK® A555 (disponible de BYK-chemie, 524 South Cherry St. Wallingford, Connecticut 06492) y 0,08 g de una solución al 10% de hidroquinona en propilenglicol para preparar una resina de laminación. Esta resina de laminación tuvo una viscosidad de 135 cps y contiene aproximadamente 13% de estireno.

35

El curativo Lupersol DDM-9 (1,8 g) se adicionó a una muestra de 120 g de la resina de laminación y se usó para hacer una lámina de 2 capas y una lámina de 5 capas (con esterilla de vidrio cortado de 1,5 oz como el refuerzo). Las láminas se dejaron curar a temperatura ambiente durante 90 horas y luego se midió la dureza Barcol. Los valores de dureza (superior/inferior) fueron como sigue: 41/47 - lámina de 2 capas, 47/53 - lámina de 5 capas. Estos resultados se comparan favorablemente con los datos obtenidos usando una resina de poliéster insaturada (UPR). Sin embargo, la UPR convencional tiene un contenido de estireno de 46% y una viscosidad de 266 cps. Las láminas preparadas a partir de esta resina tuvieron los siguientes valores de dureza (superior/inferior) después de 90 horas: 38/47 - lámina de 2 capas, 40/49 - lámina de 5 capas. Estos resultados muestran que las resinas de poliéster metacriladas se pueden usar para elaborar láminas que se curan bien a condiciones ambientales pero contienen considerablemente menos estireno que las resinas de laminación UPR convencionales.

45

REIVINDICACIONES

1. Una capa de lámina formada de una primera fibra de refuerzo unida por una composición de resina de laminación, comprendiendo dicha composición de resina de laminación el residuo curado de:
- 5 una resina de poliéster que está terminada en el extremo con un grupo (alquil)acrilato y diluida con menos de aproximadamente 35% en peso de estireno a una viscosidad de aplicación de menos de 500 cps.
2. La capa de lámina de la reivindicación 1, en la que dicho grupo (alquil)acrilato es un grupo (met)acrilato.
- 10 3. La capa de lámina de la reivindicación 1, en la que dichos grupos alquilo de dicho (alquil)acrilato varían de los grupos de C₁ a C₈.
4. La capa de lámina de la reivindicación 1, en la que dicha resina de poliéster se formula de un ácido dibásico que es uno o más de ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimérico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebásico, ácido dodecandioico, ácido tetrahidroftálico, ácido itálico, ácido isoftálico, ácido ortoftálico, ácido tereftálico, ácido maleico o sus anhídridos correspondientes; y un glicol que es uno o más de etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2-propanodiol, 2,3-butanodiol, 1,3-pentanodiol, 1,2-hexanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 3-metil pentano-1,5-diol, 1,4-ciclohexano-dimetanol, neopentilglicol, ciclohexano dimetanol, 2,2,4-trimetil pentanodiol, bis-fenol A, trimetilol etano, trimetilol propano, dicitropentadienglicol, dibromopentil glicol, dietilenglicol, polipropilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, o tripropilenglicol, polietilenglicol.
- 15 20 5. La capa de lámina de la reivindicación 1, en la que la resina de poliéster terminada en el extremo además se hace reaccionar con un epóxido.
- 25 6. La capa de lámina de la reivindicación 5, en la que dicho epóxido es una resina epoxi seleccionada entre el grupo que consiste en éteres poliglicidílicos de etilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,2,6-hexanotriol, glicerol y 2,2-bis(4-hidroxi ciclohexil)propano; éteres poliglicidílicos de ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido tereftálico, ácido 2,6-naftalen dicarboxílico y ácido linoleico dimerizado; éteres poliglicidílicos de bis-fenol A, bis-fenol F, 1,1-bis(4-hidroxfenil)etano, 1,1-bis(4-hidroxfenil)isobutano, 1,5-dihidroxi naftaleno; resinas epoxi modificadas con porciones de acrilato o uretano; resinas epoxi de glicidilamina; o resinas novolak.
- 30 7. La capa de lámina de la reivindicación 1, en la que dicha primera fibra de refuerzo es una o más de fibras de vidrio, carbono, poliméricas.
- 35 8. Una lámina formada de una primera capa de fibra reforzada unida por una composición de resina de laminación a una segunda capa de fibra reforzada, comprendiendo dicha composición de resina de laminación el residuo curado de:
- 40 una resina de poliéster que está terminada en el extremo con un grupo (alquil)acrilato y diluida con menos de aproximadamente 35% en peso de estireno a una viscosidad de aplicación de menos de 500 cps.
9. La lámina de la reivindicación 8, en la que dicho grupo (alquil)acrilato es un grupo (met)acrilato.
- 45 10. La lámina de la reivindicación 8, en la que dichos grupos alquilo del (alquil)acrilato varían de los grupos de C₁ a C₈.
11. La lámina de la reivindicación 8, en la que dicha resina de poliéster se formula de un ácido dibásico que es uno o más de ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimérico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebásico, ácido dodecandioico, ácido tetrahidroftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido ortoftálico, ácido tereftálico, ácido maleico o sus anhídridos correspondientes; y un glicol que es uno o más de etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2-propanodiol, 2,3-butanodiol, 1,3-pentanodiol, 1,2-hexanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 3-metil pentan-1,5-diol, 1,4-ciclohexano-dimetanol, neopentilglicol, ciclohexano dimetanol, 2,2,4-trimetil pentanodiol, bis-fenol A, trimetilol etano, trimetilol propano, dicitropentadienglicol, dibromopentil glicol, dietilenglicol, polipropilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, o tripropilenglicol, polietilenglicol.
- 50 55 12. La lámina de la reivindicación 8, en la que la resina de poliéster terminada en el extremo además se hace reaccionar con un epóxido.
- 60 13. La lámina de la reivindicación 12, en la que dicho epóxido es una resina epoxi seleccionada entre el grupo que consiste en éteres poliglicidílicos de etilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,2,6-hexanotriol, glicerol y 2,2-bis(4-hidroxi ciclohexil)propano; éteres poliglicidílicos de ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido tereftálico, ácido 2,6-naftalen dicarboxílico y ácido linoleico dimerizado; éteres poliglicidílicos de bis-fenol A, bis-fenol F, 1,1-bis(4-hidroxfenil)etano, 1,1-bis(4-hidroxfenil)isobutano, 1,5-dihidroxi naftaleno; resinas epoxi modificadas con porciones de acrilato o uretano; resinas epoxi de glicidilamina; o resinas novolak.
- 65

14. La lámina de la reivindicación 8, en la que dicha primera fibra de refuerzo es una o más de fibras de vidrio, carbono, poliméricas.
- 5 15. Un método para laminar una primera capa de fibra reforzada unida a una segunda capa de fibra reforzada, con una composición de la resina de laminación, que comprende las etapas de:
- 10 (a) recubrir una superficie de dicha primera capa con una composición de resina de laminación que comprende una resina de poliéster que está terminada en el extremo con un grupo (alquil)acrilato y diluida con menos de aproximadamente 35% en peso de estireno a una viscosidad de aplicación de menos de 500 cps; y
- (b) unir la superficie de dicha primera capa recubierta con una superficie de dicha segunda capa; y
- (c) curar dicho adhesivo.
16. El método de la reivindicación 1, en el que dicho grupo (alquil)acrilato es un grupo (met)acrilato.
- 15 17. El método de la reivindicación 1, en el que dicha resina de poliéster se formula de un ácido dibásico que es uno o más de ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebásico, ácido dodecanodioico, ácido tetrahidroftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido ortoftálico, ácido tereftálico, ácido maleico o sus anhídridos correspondientes; y un glicol que es uno o más de etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,3-pentanodiol, 1,2-hexanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 3-metil pentano-1,5-diol, 1,4-ciclohexanodimetanol, neopentilglicol, ciclohexano dimetanol, 2,2,4-trimetil pentanodiol, bis-fenol A, trimetilol etano, trimetilol propano, dicitropentadienglicol, dibromopentil glicol, dietilenglicol, polipropilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, o tripropilenglicol, polietilenglicol.
- 20
18. El método de la reivindicación 15, en el que la resina de poliéster terminada en el extremo además se hace reaccionar con un epóxido.
- 25
19. El método de la reivindicación 18, en el que dicho epóxido es una resina epoxi seleccionada entre el grupo que consiste en éteres poliglicidílicos de etilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,2,6-hexanotriol, glicerol, y 2,2-bis(4-hidroxi ciclohexil)propano; éteres poliglicidílicos de ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido tereftálico, ácido 2,6-naftalen dicarboxílico y ácido linoleico dimerizado; éteres poliglicidílicos de bis-fenol A, bis-fenol F, 1,1-bis (4-hidroxifenil)etano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)isobutano, 1,5-dihidroxi naftaleno; resinas epoxi modificadas con porciones de acrilato o uretano; resinas epoxi de glicidilamina; o resinas novolak.
- 30
20. El método de la reivindicación 15, en el que dicha primera fibra de refuerzo es una o más de fibras de vidrio, carbono, poliméricas.
- 35