

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 491 868**

51 Int. Cl.:

B29C 39/02 (2006.01)

C08K 9/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.04.2003 E 03746945 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.08.2014 EP 1497090**

54 Título: **Compuestos de moldeo de hoja termoestables de baja densidad**

30 Prioridad:

16.04.2002 US 123513

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.09.2014

73 Titular/es:

**ASHLAND LICENSING AND INTELLECTUAL
PROPERTY LLC (100.0%)
5200 BLAZER PARKWAY
DUBLIN, OH 43017, US**

72 Inventor/es:

**TWARDOWSKA-BAXTER, HELENA;
DAMMANN, LAURENCE G. y
FISHER, DENNIS E.**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 491 868 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

Compuestos de moldeo de hoja termoestables de baja densidad

5 Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

No aplicable.

Reivindicación de prioridad

10 No aplicable.

Declaración relativa a investigación o desarrollo de patrocinio federal

15 No aplicable.

Referencia a un apéndice de microfichas

No aplicable.

20 **Antecedentes de la invención**

(1) Campo de la invención

25 Esta invención se refiere a una composición de moldeo de hoja termoestable para producir artículos moldeados que tienen una densidad de 1,1 g/cm³ a 1,4 g/cm³ incluyendo:

(a) de 30 a 50 partes de resina termoestable;

30 (b) de 1 a 10 partes de arcilla inorgánica tratada;

(c) de 10 a 40 partes de un aditivo de perfil bajo seleccionado del grupo que consta de poliésteres saturados, poliestireno, poliésteres saturados enlazados con uretano, acetato de polivinilo, copolímeros de acetato de polivinilo, copolímeros de acetato de polivinilo ácido funcionales, polímeros y copolímeros de acrilato y metacrilato, homopolímeros y copolímeros incluyendo copolímeros bloque que tienen estireno, butadieno y butadienos saturados;

35 (d) de 15 a 40 partes de fibra de vidrio; y

40 (e) de 0 a 35 partes de un relleno inorgánico seleccionado del grupo que consta de tierra de diatomeas, microesferas huecas, esferas de cerámica, perlita y vermiculato expandidos, carbonato de calcio, talco, caolín, carbono, sílice y alúmina,

45 donde dichas partes en peso son en base a 100 partes de composición de moldeo de hoja, y

donde la arcilla inorgánica incluye cualquier arcilla en capas que tenga cationes inorgánicos sustituidos con moléculas orgánicas. El SMC (compuestos de moldeo de hoja) termoestables se usan para preparar artículos termoestables exteriores y estructurales, por ejemplo piezas de automóvil, paneles, etc.

50 **(2) Descripción de la técnica relacionada**

Un artículo compuesto moldeado es un material sólido con forma que se obtiene cuando dos o más materiales diferentes que tienen sus propias características únicas se combinan para crear un material nuevo, y las propiedades combinadas, para el uso previsto, son superiores a las de los materiales iniciales separados. Típicamente, el artículo compuesto moldeado se forma curando un compuesto de moldeo de hoja con forma (SMC), que incluye un material fibroso, por ejemplo fibras de vidrio, incrustadas en una matriz polimérica. Aunque las propiedades mecánicas de un haz de fibras son bajas, la resistencia de las fibras individuales es reforzada por la matriz polimérica que actúa como un adhesivo y une las fibras. Las fibras unidas proporcionan rigidez e imparten resistencia estructural al artículo compuesto moldeado, mientras que la matriz polimérica evita que las fibras se separen cuando el artículo compuesto moldeado se someta a esfuerzo medioambiental.

La matriz polimérica del artículo compuesto moldeado se forma a partir de una resina termoplástica o termoestable, que se mezcla con fibras usadas para hacer un SMC. Los polímeros termoplásticos "se ablandan" cuando se calientan, y recuperan sus propiedades plásticas cuando se enfrían. Este proceso reversible se puede repetir a menudo muchas veces. Los polímeros son termoplásticos porque no están químicamente entrecruzados. Los ejemplos de resinas termoplásticas incluyen polietileno lineal, poliestireno, resinas acrílicas, y nylon.

Los polímeros termoestables “fraguan” irreversiblemente por una reacción de curado, y no se ablandan o funden cuando son calentados. La razón de no ablandarse o fundirse cuando son calentados es que se entrecruzan químicamente cuando curan. Los ejemplos de resinas termoestables incluyen resinas fenólicas, resinas de poliéster insaturadas, resinas de formación de poliuretano, y resinas epoxi.

Aunque los artículos compuestos moldeados hechos de SMC en base a polímeros termoestables tienen típicamente buenas propiedades mecánicas y acabado superficial, esto se logra cargando el SMC con altos niveles de relleno. Sin embargo, estos rellenos aumentan el peso del SMC, lo que es indeseable, en particular cuando se usan para hacer piezas de automóvil o de otros vehículos que operan con carburantes caros. Por lo tanto, hay interés por desarrollar SMC que proporcionen artículos compuestos moldeados con buenas propiedades mecánicas que tengan menor densidad, con el fin de mejorar la eficiencia del carburante.

Adicionalmente, el uso de altos niveles de relleno es un problema especial cuando se usan poliésteres insaturados altamente reactivos como el polímero termoestable para hacer compuestos. Los artículos compuestos moldeados hechos a partir de formulaciones de SMC, que emplean resinas de poliéster insaturadas de alta reactividad, a menudo se encogen durante el curado. El encogimiento es controlado con aditivos de perfil bajo (LPAs) y grandes cantidades de rellenos, por ejemplo carbonato de calcio, y arcilla de caolín. Aunque los artículos compuestos moldeados resultantes tienen buena resistencia y aspecto superficial, la densidad del compuesto es alta, típicamente 1,9-2,0 g/cm³. Así, cuando se usan en aplicaciones, tal como piezas de carrocería de automóvil, el peso añadido disminuye la eficiencia del carburante.

La Patente de Estados Unidos 6.287.992 se refiere a un compuesto de polímero termoestable incluyendo una matriz de resina epoxi de viniléster o poliéster insaturado en la que se ha dispersado partículas derivadas de un material inorgánico de capas múltiples, que posee propiedades organofílicas. La dispersión del material inorgánico de capas múltiples con propiedades organofílicas en la matriz polimérica es tal que un aumento en la espaciación media entre capas del material inorgánico en capas tenga lugar en grado significativo, dando lugar a la formación de un nanocompuesto. Aunque la patente describe compuestos de polímero, no describe artículos compuestos moldeados y sus propiedades mecánicas, por ejemplo resistencia a la tracción (psi), módulo (ksi), elongación (%), y temperatura de distorsión por calor (°C), ni describe la fabricación de SMC que contiene un agente de refuerzo, un LPA, y un relleno. El problema de usar el SMC de la patente '992 es que los artículos moldeados preparados con el SMC experimentan un encogimiento significativo y están sujetos a un esfuerzo interno significativo, dando lugar a la formación de fisuras en los artículos moldeados.

La Patente de Estados Unidos 5.585.439 describe SMC hechos con una resina de poliéster insaturada, y describe que las propiedades mecánicas del SMC se pueden mejorar si se añade un aditivo de perfil bajo (LPA) al SMC. Sin embargo, esta patente no describe ni sugiere el uso de nanocompuestos en el SMC. El problema del SMC descrito en la patente '439 es que cuando los LPAs se usan solos, sin grandes cantidades de relleno (por ejemplo carbonato de calcio y arcilla de caolín), los artículos moldeados preparados a partir de ellos tienen micro y macro vacíos, que dan lugar a artículos moldeados que tienen resistencia muy baja. Así, se requieren grandes cantidades de rellenos convencionales, además de los LPAs, para obtener una buena resistencia y aspecto superficial de los artículos moldeados. US-A-5.521.232 describe una composición de hoja termoestable incluyendo arcilla no tratada.

Todas las citas mencionadas en esta descripción de la “Técnica relacionada” y en la “Descripción detallada de la Invención” se incorporan expresamente por referencia.

Breve resumen de la invención

Esta invención se refiere a una composición de moldeo de hoja termoestable para producir artículos moldeados que tienen una densidad de 1,1 g/cm³ a 1,4 g/cm³ incluyendo:

(a) de 30 a 50 partes de resina termoestable;

(b) de 1 a 10 partes de arcilla inorgánica tratada;

(c) de 10 a 40 partes de un aditivo de perfil bajo seleccionado del grupo que consta de poliésteres saturados, poliestireno, poliésteres saturados enlazados con uretano, acetato de polivinilo, copolímeros de acetato de polivinilo, copolímeros de acetato de polivinilo ácido funcionales, polímeros y copolímeros de acrilato y metacrilato, homopolímeros y copolímeros incluyendo copolímeros bloque que tienen estireno, butadieno y butadienos saturados;

(d) de 15 a 40 partes de fibra de vidrio; y

(e) de 0 a 35 partes de un relleno inorgánico seleccionado del grupo que consta de tierra de diatomeas, microesferas huecas, esferas de cerámica, perlita y vermiculato expandidos, carbonato de calcio, talco, caolín, carbono, sílice y alúmina,

donde dichas partes en peso son en base a 100 partes de composición de moldeo de hoja, y

5 donde la arcilla inorgánica incluye cualquier arcilla en capas que tenga cationes inorgánicos sustituidos con moléculas orgánicas.

A los efectos de describir esta invención, un moldeado artículo hecho de SMC de baja densidad significa uno que tenga una densidad de $1,1 \text{ g/cm}^3$ a $1,4 \text{ g/cm}^3$. La invención también se refiere a artículos moldeados que tienen una densidad de $1,1 \text{ g/cm}^3$ a $1,4 \text{ g/cm}^3$ preparados a partir del SMC.

10 Los artículos moldeados hechos a partir del SMC tienen buenas propiedades mecánicas, acabado superficial, y no encogen. El módulo de los artículos moldeados es típicamente del rango de 5 171 250 kPa a 13 790 000 kPa, y es preferiblemente superior a 6 895 000 12 kPa. Los artículos moldeados son dimensionalmente exactos, porque la incorporación de la nanoarcilla reduce la expansión térmica y la contracción. Los rangos para el encogimiento y la expansión térmica son típicamente de $-25,4 \mu\text{m}$ a $+25,4 \mu\text{m}$, preferiblemente de $-12,7 \mu\text{m}$ a $+19,05 \mu\text{m}$, y muy preferiblemente de 0 a $+12,7 \mu\text{m}$. La superficie es lisa y no tiene burbujas o fisuras. Medido con el analizador de superficies LORIA® (que se describirán con más detalle más tarde), el índice obtenido del analizador de superficies (que es una medida de la calidad superficial) es inferior a 150, preferiblemente inferior a 100.

20 Estas propiedades se logran en los artículos moldeados, aunque la densidad del SMC es atípicamente baja. Dado que los artículos hechos con el SMC de baja densidad son más ligeros, los vehículos hechos a partir de ellos son de mayor eficiencia de carburante. El nivel de rellenos de alta densidad, por ejemplo carbonato de calcio, talco, caolín, carbono, sílice, y alúmina, se puede reducir o eliminar.

25 Los SMC termoestables se usan para preparar artículos termoestables exteriores o estructurales, por ejemplo piezas de automóvil, paneles, etc.

Breve descripción de las varias vistas de los dibujos

30 No aplicable.

Descripción detallada de la invención

35 La descripción detallada y los ejemplos ilustrarán realizaciones específicas de la invención que permiten a los expertos en la técnica llevar a la práctica la invención, incluyendo el mejor modo. Se contempla que muchas realizaciones equivalentes de la invención se puedan poner en práctica además de las descritas específicamente.

40 Cualquier arcilla inorgánica tratada puede ser usada para llevar a la práctica esta invención. El término "arcilla inorgánica tratada" es cualquier arcilla en capas que tenga cationes inorgánicos sustituidos con moléculas orgánicas, tal como sales de amonio cuaternario. Véase la Patente de Estados Unidos 5.853.886 para una descripción de varios métodos de preparar arcilla tratada.

45 Típicamente, las arcillas inorgánicas tratadas se preparan a partir de arcillas inorgánicas en capas tal como filosilicatos, por ejemplo montmorillonita, nontronita, beidellita, volkonskoita, hectorita, saponita, sauconita, magadiita, y kenaiita; vermiclita; y análogos. Otros ejemplos representativos incluyen minerales de illita tales como lediquita; los hidróxidos dobles en capas o hidróxidos de metal mezclados; cloruros. También se puede usar en esta invención otros materiales en capas o agregados multicapa que tengan poca o nula carga en la superficie de las capas a condición de que se puedan intercalar para expandir su espaciación entre capas. También se puede emplear mezclas de uno o más de tales materiales.

50 Las arcillas inorgánicas en capas preferidas son las que tienen cargas en las capas e iones intercambiables tal como cationes de sodio, potasio y calcio, que pueden ser intercambiados, preferiblemente por intercambio iónico, con iones, preferiblemente cationes tal como cationes de amonio, o compuestos de organosilano reactivos, que hacen que las partículas multilamelares o en capas se deslaminen o hinchen. La arcilla inorgánica en capas más preferida es montmorillonita.

55 La arcilla inorgánica tratada se puede preparar por intercambio iónico en un paso separado. Este método implica primero "hinchar" la arcilla con agua o algún otro solvente polar, y luego tratarla con un agente de intercalación. La función del agente de intercalación es aumentar la "espaciación d" entre las capas de la arcilla inorgánica. La arcilla organofílica se aísla y seca a continuación.

60 Las arcillas tratadas también se pueden preparar in situ sin intercambio iónico. La arcilla tratada in situ se prepara mezclando una arcilla inorgánica en capas con un monómero o resina que facilite la intercalación, y un agente de intercalación. En estas arcillas tratadas, los cationes sustituidos por el agente de intercalación permanecen en la mezcla.

65

Los ejemplos de monómeros que pueden ser usados para facilitar la intercalación incluyen monómeros acrílicos, estireno, monómeros de vinilo (por ejemplo acetato de vinilo), isocianatos (en particular poliisocianatos orgánicos), poliamidas, y poliaminas. Los ejemplos de resinas que pueden ser usadas para facilitar la intercalación incluyen resinas fenólicas (por ejemplo resinas fenólicas de resol; resinas fenólicas de novolac; y resinas fenólicas derivadas de resorcinol, cresol, etc); resinas de poliamida; resinas epoxi, por ejemplo resinas derivadas de bisfenol A, bisfenol F, o sus derivados, resinas epoxi derivadas del diglicidil éter de bisfenol A o un poliol con epiclorhidrina; aminas polifuncionales, por ejemplo, polialquilenpoliamina; y resinas de poliéster insaturadas, por ejemplo los productos de reacción de ácidos dicarboxílicos insaturados o sus anhídridos y polioles. Los ejemplos de poliésteres insaturados adecuados incluyen los productos de policondensación de (1) propilenglicol y anhídrido maleico y/o ácidos fumáricos; (2) 1,3-butanediol y anhídrido maleico y/o ácidos fumáricos; (3) combinaciones de etilen y propilen glicoles (aproximadamente 50 moles por ciento o menos de etilen glicol) y anhídrido maleico y/o ácido fumárico; (4) propilenglicol, anhídrido maleico y/o ácido fumárico y ácidos dibásicos saturados, tal como o-ftálico, isoftálico, tereftálico, succínico, adípico, sebácico, metil-succínico, y análogos. Se usa preferiblemente estireno para facilitar la intercalación.

Aunque se puede usar otros agentes de intercalación, preferiblemente el agente de intercalación es una sal de amonio cuaternario. Típicamente, las sales de amonio cuaternario (agentes catiónicos tensioactivos) tienen de 6 a 30 átomos de carbono en los grupos alquilo, por ejemplo grupos alquilo tales como octadecilo, hexadecilo, tetradecilo, dedecilo o radicales análogos; incluyendo las sales de amonio cuaternario preferidas sal de octadecil trimetil amonio, sal de dioctadecil dimetil amonio, sal de hexadecil trimetil amonio, sal de dihexadecil dimetil amonio, sal de tetradecil trimetil amonio, sal de ditetradecil dimetil amonio y análogos. La cantidad de sal de amonio cuaternario puede variar en rangos amplios, pero se usa típicamente en cantidad suficiente para sustituir de 30 a 100 por ciento de los cationes de la arcilla inorgánica por los cationes del agente de intercalación. Típicamente, la cantidad de sal de amonio cuaternario es de 10 a 60 partes en peso en base a 100 partes en peso de arcilla inorgánica, y preferiblemente de 20 a 40 partes en peso en base a 100 partes en peso de arcilla inorgánica. La sal de amonio cuaternario se puede añadir directamente a la arcilla inorgánica, pero primero se mezcla preferiblemente con el monómero y/o la resina usados para facilitar la intercalación.

Una arcilla tratada in situ es preferible a causa de su costo más bajo y permite la flexibilidad de diseño al preparar SMC, es decir el agente de intercalación se puede seleccionar para adaptación a la estructura de la resina y tener grupos funcionales reactivos con la resina. Adicionalmente, la cantidad de agente de intercalación se puede variar en el rango de 5-50% por peso de la arcilla para obtener propiedades deseadas. Una mayor cantidad de agente de intercalación proporciona una dispersión más completa de las arcillas. Esto puede proporcionar mejoras significativas en la formulación de moldeo, tal como mejores propiedades mecánicas y mayor transparencia que da lugar a piezas moldeadas más fácilmente pigmentadas. Sin embargo, la mayor dispersión también produce un aumento significativo de la viscosidad, lo que puede dar lugar a pobre impregnación vítrea en la hoja de SMC. Por lo tanto, hay que equilibrar la cantidad de arcilla y agente de intercalación con el aumento de viscosidad. El uso de "arcillas inorgánicas tratadas" y bajas cargas de relleno totales también produce una hoja de SMC que fluye más fácilmente cuando se moldea. La presión del molde se puede reducir a menudo hasta un tercio de la usada para SMC estándar. El moldeo a presiones más bajas reduce drásticamente el esfuerzo y el desgaste en la prensa y el molde y a menudo da mejor calidad superficial a la pieza moldeada.

Aunque se puede usar cualquier resina termoestable en el SMC, las usadas preferiblemente son resinas fenólicas, resinas de poliéster insaturadas, resinas de vinil éster, resinas de formación de poliuretano, y resinas epoxi.

Las usadas más preferiblemente como la resina termoestable son las resinas de poliéster insaturadas. Las resinas de poliéster insaturadas son el producto de reacción de policondensación de uno o más alcoholes dihidricos y uno o más ácidos policarboxílicos insaturados. El término "ácido policarboxílico insaturado" se entiende incluyendo ácidos policarboxílicos y dicarboxílicos insaturados; anhídridos policarboxílicos y dicarboxílicos insaturados; haluros de ácido policarboxílico y dicarboxílico insaturados; y ésteres policarboxílicos y dicarboxílicos insaturados. Los ejemplos específicos de ácidos policarboxílicos insaturados incluyen anhídrido maleico, ácido maleico, y ácido fumárico. También se puede usar mezclas de ácidos policarboxílicos insaturados y ácidos policarboxílicos saturados. Sin embargo, cuando se usan tales mezclas, la cantidad de ácido policarboxílico insaturado excede típicamente de cincuenta por ciento en peso de la mezcla.

Los ejemplos de poliésteres insaturados adecuados incluyen los productos de policondensación de (1) propilenglicol y anhídrido maleico y/o ácidos fumáricos; (2) 1,3-butanediol y anhídrido maleico y/o ácidos fumáricos; (3) combinaciones de etilen y propilen glicoles (aproximadamente 50 mol por ciento o menos de etilen glicol) y anhídrido maleico y/o ácido fumárico; (4) propilenglicol, anhídrido maleico y/o ácido fumárico y ácidos dibásicos saturados, tal como o-ftálico, isoftálico, tereftálico, succínico, adípico, sebácico, metil-succínico, y análogos. Además del poliéster antes descrito, también se puede usar resinas de poliéster insaturadas dicitropentadieno modificadas como se describe en la Patente de Estados Unidos 3.883.612. Estos ejemplos se consideran ilustrativos de poliésteres adecuados y no pretenden ser exhaustivos. El número ácido al que se condensan los poliésteres insaturados polimerizables no es especialmente crítico con respecto a la capacidad de la resina de perfil bajo a curar al producto deseado. Los poliésteres, que han sido condensados a números ácido de menos de 100, son útiles en general, pero se prefieren los números de ácido inferiores a 70. El peso molecular del poliéster insaturado polimerizable puede

variar en un rango considerable, generalmente los poliésteres útiles en la práctica de la presente invención tienen un peso molecular del orden de 300 a 5.000, y más preferiblemente, de aproximadamente 500-5.000.

La formulación de SMC contiene preferiblemente un monómero etilénicamente insaturado (vinilo), que copolimeriza con el poliéster insaturado. Los ejemplos de tales monómeros incluyen acrilato, metacrilatos, metacrilato de metilo, 2-etilhexil acrilato, estireno, divinil benceno y estirenos sustituidos, acrilatos y metacrilatos multifuncionales tal como etilen glicol dimetacrilato o trimetilol propanetriacrilato. El usado preferiblemente como el monómero etilénicamente insaturado es estireno. El monómero etilénicamente insaturado está presente en general en el rango de aproximadamente 5 a 50 partes por 100 partes en peso, en base al peso de la resina insaturada, aditivo de perfil bajo, y el monómero insaturado, preferiblemente de 20 a aproximadamente 45 partes por 100 partes en peso, y más preferiblemente de aproximadamente 35 a aproximadamente 45 partes por 100 partes en peso. El monómero de vinilo se incorpora a la composición en general como un diluyente reactivo para el poliéster insaturado.

El aditivo de perfil bajo (LPA) se añade a la formulación como ayuda para reducir el encogimiento de los artículos moldeados preparados con el SMC. Los LPAs usados en el SMC son típicamente resinas termoplásticas. Los ejemplos de LPAs adecuados incluyen poliésteres saturados, poliestireno, poliésteres saturados enlazados con uretano, acetato de polivinilo, copolímeros de acetato de polivinilo, copolímeros de acetato de polivinilo ácido funcionales, polímeros y copolímeros de acrilato y metacrilato, los homopolímeros y copolímeros incluyen copolímeros bloque que tienen estireno, butadieno y butadienos saturados por ejemplo poliestireno.

El SMC contiene un agente de refuerzo fibroso. Los agentes de refuerzo fibrosos se añaden al SMC para impartir resistencia y otras propiedades físicas deseables a los artículos moldeados formados a partir del SMC. Los ejemplos de refuerzos fibrosos que pueden ser usados en el SMC incluyen fibras de vidrio, amianto, fibras de carbono, fibras de poliéster, y fibras orgánicas naturales tal como algodón y sisal. Los refuerzos fibrosos especialmente útiles incluyen fibras de vidrio que están disponibles en una variedad de formas incluyendo, por ejemplo, esterillas de hilos de vidrio troceados o continuos, tejidos de vidrio, vidrio troceado e hilos de vidrio troceados y sus mezclas. Los materiales fibrosos de refuerzo preferidos incluyen 1,27, 2,54 y 5,08 cm fibra-fibras de vidrio.

El SMC contiene preferiblemente un relleno de baja densidad. Un relleno de baja densidad es un relleno que tiene una densidad de 0,5 g/cm³ a 1,7 g/cm³, preferiblemente de 0,7 g/cm³ a 1,3 g/cm³. Los ejemplos de rellenos de baja densidad incluyen tierra de diatomeas, microesferas huecas, esferas de cerámica, y perlita y vermiculato expandidos.

Aunque no se prefieren necesariamente, en particular en cantidades principales, también se puede añadir al SMC rellenos de densidad más alta, tal como carbonato de calcio, talco, caolín, carbono, sílice, y alúmina.

Las composiciones de moldeo de hoja termoestables incluyen (a) de aproximadamente 30 a 50 partes de resina termoestable, preferiblemente de aproximadamente 35 a 45 partes; (b) de aproximadamente 1 a 10 de arcilla inorgánica tratada, preferiblemente de aproximadamente 2 a 6 partes; (c) de aproximadamente 10 a 40 partes de aditivo de perfil bajo (preferiblemente como una solución en estireno a 50%), preferiblemente de aproximadamente 15 a 30 partes; (d) de 15 a 40 partes de fibra de vidrio, preferiblemente de aproximadamente 25 a 35 partes; y (e) de 0 a 35 partes de un relleno inorgánico, preferiblemente de aproximadamente 20 a 30 partes, donde las partes se basan en 100 partes de la formulación de resina SMC.

El SMC también contiene preferiblemente un iniciador orgánico. Los iniciadores orgánicos se seleccionan preferiblemente a partir de peróxidos orgánicos que son altamente reactivos y se pueden descomponer a la temperatura deseada y que tienen la tasa de curado deseada. Preferiblemente, el peróxido orgánico se selecciona a partir de los que se pueden descomponer a temperaturas de aproximadamente 50°C a aproximadamente 120°C. Los peróxidos orgánicos a usar en la práctica de la invención se seleccionan típicamente a partir de terc-butil peroxi 2-etilhexanoato; 2,5-dimetil-2,5-di(-benzoilperoxi)ciclohexano; terc-amil-2-etilhexanoato y terc-butil isopropil carbonato; terc-hexilperoxi 2-etilhexanoato; 1,1,3,3-tetrametilbutilperoxi-2-etilhexanoato; terc-hexilperoxipivalato; terc-butilperoxi pivalato; 2,5-dimetil-2,5-di(2-etilhexanoilperoxi) ciclohexano; dilauoil peróxido; peróxido de dibenzoílo; diisobutil peróxido; dialquil peroxidicarbonatos tales como diisopropil peroxidicarbonato, di-n-propil peroxidicarbonato, di-sec-butil peroxidicarbonato, diciclohexil peroxidicarbonato; VAZ052, que es 2,2'-azobis(2,4-dimetil valerónitrilo); di-4-butilciclohexil peroxidicarbonato y di-2-etilhexil peroxidicarbonato y t-butilperoxi ésteres, tal como terc-butilperpivalato y terc-butil perpivalato y eodecanoato. Más preferiblemente, los iniciadores son di-(4-terc-butil-ciclohexil) peroxidicarbonato y peróxido de dibenzoílo. Muy preferiblemente, el iniciador es peróxido de dibenzoílo usado como una solución o una pasta más bien que en forma seca. Los iniciadores se usan en una proporción que asciende de aproximadamente 0,1 partes a aproximadamente 8 partes por 100 partes en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 partes por 100 partes en peso, y más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4 partes por 100 partes en peso.

El SMC también puede contener un estabilizador o inhibidor. Los estabilizadores son preferiblemente los que tienen un alto efecto de inhibición de polimerización en o cerca de la temperatura ambiente. Los ejemplos de estabilizadores adecuados incluyen hidroquinona; toluhidro-quinona; di-terc-butilhidroxitolueno (BHT); para-butilcatecol (TBC); mono-terc-butilhidroquinona (MT-BHQ); hidroquinona monometil éter; hidroxianisol butilado

(BHA); hidroquinona; y parabenzoquinona (PBQ). Los estabilizadores se usan en una cantidad total del orden de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4,0 partes por 100 partes, preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3,0 partes por 100 partes y más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2 partes en peso por 100 partes en peso del poliéster insaturado.

5 La composición de moldeo de hoja puede incluir además un agente espesante tal como óxidos, hidróxidos, y alcoholatos de magnesio, calcio, aluminio, y análogos. El agente espesante se puede incorporar en una proporción del orden de aproximadamente 0,05 partes a aproximadamente 5 partes por 100 partes en peso, en base al peso de la resina de poliéster insaturada, preferiblemente de aproximadamente 0,1 partes a aproximadamente 4 partes por 100 partes en peso y más preferiblemente, de aproximadamente 1 parte a aproximadamente 3 partes por 100 partes en peso. Adicional o alternativamente, el SMC puede contener compuestos de isocianato y polioles u otros compuestos de isocianato reactivo, que pueden ser usados para espesar el SMC.

15 El SMC también puede contener otros aditivos, por ejemplo promotores de cobalto (Co), agentes nucleantes, lubricantes, plastificantes, extensores de cadena, colorantes, agentes de liberación del molde, agentes antiestáticos, pigmentos, pirorretardantes, y análogos. Los aditivos opcionales y las cantidades usadas dependen de la aplicación y las propiedades requeridas.

20 Los SMC son útiles para preparar artículos moldeados, en particular hojas y paneles. Las hojas y los paneles pueden ser conformados por procesos convencionales tal como procesado al vacío o por presión en caliente. Los SMC se curan por calentamiento, contacto con radiación ultravioleta, y/o catalizador, u otros medios apropiados. Las hojas y los paneles pueden ser usados para cubrir otros materiales, por ejemplo, madera, vidrio, cerámica, metal, o plástico. También se pueden laminar con otras películas de plástico u otras películas protectoras. Son especialmente útiles para preparar piezas para vehículos recreativos, automóviles, embarcaciones y paneles de construcción.

25 **Abreviaturas**

Se usan las abreviaturas siguientes:

30 CL-10A = una arcilla tratada comercialmente de Southern Clay Products, preparada por intercambio iónico usando agua como un agente de hinchamiento, y tratando luego con DMBTAC (agente de intercalación), de tal manera que la relación en peso de CLNA/DMBTAC sea aproximadamente 70:30.

35 CLNA = una arcilla inorgánica no tratada, que no ha sido tratada con agua o una sal de amonio cuaternario (es decir, no está intercalada), que se puede obtener en el mercado de Southern Clay Products.

CLNA in situ = arcilla tratada in situ preparada a partir de CLNA purificada y VBDMO disuelto en monómero de estireno, en condiciones de alta agitación por cizalladura para asegurar buena dispersión e intercalación de la arcilla.

40 Dicalite PS = tierra de diatomeas, un relleno de baja densidad.

LPA A59021 = resina AROPOL™ Q6585, un aditivo de perfil bajo de poliéster saturado a un porcentaje en peso de 50 de estireno, fabricado por Ashland Specialty Chemical, división de Ashland Inc.

45 Spherichel 110P8 = microesferas de vidrio que tienen un grosor de pared de aproximadamente 50% de su diámetro fabricado por PQ Corporation.

TBPB = t-butilperoxi benzoato.

50 UPE = poliéster Q6585, resina de poliéster insaturada fabricada por Ashland Specialty Chemical, división de Ashland Inc.

VBDMO = solución a 80% de cloruro de vinilbencil dimetilo oleil amonio en isopropanol, un agente de intercalación.

55 DMBTAC = cloruro de dimetil bencil amonio de sebo.

Ejemplos

60 En esta solicitud, todas las unidades son del sistema métrico y todas las cantidades y los porcentajes son en peso, a no ser que se indique expresamente lo contrario. En los ejemplos A-C y 1-4 se formaron varias pastas de SMC. Se realizaron pruebas preliminares moldeando las pastas de pasta de SMC a paneles de prueba (ejemplos D, E, y 5-9) y curándolas en una prensa de laboratorio Carver a aproximadamente 150°C.

65 La densidad de las placas moldeadas se determinó a continuación midiendo las dimensiones y el peso. El encogimiento de las placas moldeadas se determinó midiendo las dimensiones de las placas y las cavidades o tramas. En estas pruebas preliminares, en base a la pasta, se estima la efectividad de un SMC al hacer artículos

moldeados. En otras pruebas (ejemplos F y 11-14), se preparó SMC añadiendo fibra de vidrio a pastas (aproximadamente 30-33 por ciento de fibra de vidrio en peso, en base al peso de la pasta). Se prepararon placas de prueba formando el SMC en una máquina de SMC de 60,96 cm y moldeando por compresión placas planas a 150° C y 1000 psi de presión durante 2 minutos. Las placas de prueba de 30,48 cm por 30,48 cm fueron evaluadas con respecto a la parte fría a encogimiento de molde frío, calidad superficial (usando un analizador de superficies LORIA®¹), y propiedades mecánicas estándar, tales como la resistencia y los módulos de tracción y de flexión.

El analizador de superficies LORIA es un instrumento fabricado por Diffracto y descrito en la Patente de Estados Unidos 4.853.777. Mide la calidad superficial y genera un número índice que refleja la calidad superficial. Un índice inferior a 65 indica que el acabado superficial es excelente, un índice de 65 a 85 indica que el acabado superficial es muy bueno, un índice de 85 a 100 indica que el acabado superficial es bueno, y un índice de más de. "LORIA" es una marca comercial registrada de Diffracto. 100 indica que el acabado superficial es satisfactorio para aplicaciones estructurales donde la calidad superficial no es una preocupación primaria.

15 Ejemplo comparativo A

(SMC sin LPA o relleno)

Se intentó preparar una pasta SMC de baja densidad mezclando los componentes siguientes usando un agitador mecánico convencional. La formulación se moldeó y curó en una prensa de laboratorio Carver a 150°C.

UPE	65g
Estireno	7g
25 Espesante de óxido de magnesio	9g
Agente de liberación de molde de estearato de zinc	4,5g
30 Catalizador terc-butil-perbenzoato	1,5g
Activador de Co (solución a 12%)	0,1g

El intento falló porque el encogimiento era tan grande que la placa moldeada se rompió en pequeños fragmentos.

35 Ejemplo comparativo B

(Adición de LPA a aditivo del ejemplo A)

Se sigue el procedimiento del ejemplo A, a excepción de que se añaden 28 gramos de un LPA y 32,1 gramos de un relleno de baja densidad a la mezcla de UPE y estireno. La formulación se moldeó y curó en una prensa de laboratorio Carver en 150°C. Se evaluó la densidad y el encogimiento del compuesto moldeado. La formulación se expone en la tabla I y los resultados de la prueba se exponen en la tabla II.

45 Ejemplo comparativo C

(Adición de relleno de alta densidad al ejemplo B)

Se siguió el procedimiento del ejemplo B, a excepción de que el relleno de baja densidad se sustituyó por 200g de carbonato de calcio. Esta formulación es una formulación típica usada comercialmente. El SMC se moldeó y curó en una prensa de laboratorio Carver a 150°C. Se evaluó la densidad y el encogimiento del compuesto moldeado. La formulación se expone en la tabla I y los resultados de la prueba se exponen en la tabla II.

55 Ejemplo 1

(Sustitución del relleno del ejemplo C por arcilla tratada in situ)

En este ejemplo, el relleno de carbonato de calcio fue sustituido por una arcilla tratada formada in situ. La arcilla tratada se formó in situ mezclando VBDMO y CLNA con estireno y mezcla de LPA en las cantidades indicadas en la tabla II. La mezcla se mezcló bien para asegurar la completa humectación para formar una arcilla inorgánica tratada in situ. La resina de poliéster insaturada se añadió posteriormente y mezcló durante aproximadamente 30 minutos bajo agitación a alta cizalladura para asegurar la exfoliación completa de la arcilla. Las burbujas de aire atrapadas durante la mezcla se quitaron por desgasificación en vacío u otros métodos apropiados. Los componentes restantes de la pasta de SMC se añaden y mezclan bien. La mezcla resultante tiene una viscosidad de 30.000-40.000 cP, que es necesaria para el procesado de SMC. La viscosidad puede ser controlada variando la cantidad de arcilla tratada, agente de intercalación y relleno de baja densidad.

La pasta de SMC se moldeó a un panel de prueba y curó en una prensa de laboratorio Carver a 150°C aproximadamente. Se evaluó la densidad y el encogimiento del panel moldeado. La formulación se expone en la tabla I y los resultados de la prueba se exponen en la tabla II.

5

Ejemplo 2

(Adición de relleno de baja densidad a la formulación de SMC conteniendo arcilla tratada in situ)

Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, a excepción de que se añadió tierra de diatomeas a la formulación. La pasta de SMC se moldeó a un panel de prueba y curó en una prensa de laboratorio Carver a 150°C aproximadamente. Se evaluó la densidad y el encogimiento del panel moldeado. La formulación se expone en la tabla I y los resultados de la prueba se exponen en la tabla II.

15 **Ejemplo 3**

(Adición de microesferas de baja densidad a la formulación de SMC conteniendo arcilla tratada in situ)

Se siguió el procedimiento de ejemplo 1, a excepción de que se usaron microesferas de vidrio Spherical 110P8 en lugar de tierra de diatomeas como el relleno de baja densidad. La pasta de SMC se moldeó a un panel de prueba y curó en una prensa de laboratorio Carver a 150°C aproximadamente. Se evaluó la densidad y el encogimiento del panel moldeado. La formulación se expone en la tabla I y los resultados de la prueba se exponen en la tabla II.

25 **Ejemplo 4**

(Adición de caolín a la formulación de SMC conteniendo arcilla tratada in situ)

Se siguió el procedimiento de ejemplo 1, a excepción de que se usó caolín, un relleno de alta densidad, en lugar de microesferas huecas. La pasta de SMC se moldeó a un panel de prueba y curó en una prensa de laboratorio Carver a 150°C aproximadamente. Se evaluó la densidad y el encogimiento del panel moldeado. La formulación se expone en la tabla I y los resultados de la prueba se exponen en la tabla II.

Tabla I

35

(Formulaciones para los ejemplos B y C y 1-4)

Ejemplo	B	C	1	2	3	4
Componente (pep)						
UPE 65	65	65	65	65	65	65
Estireno	7	7	7	7	7	7
LPA A59021	28	28	28	28	28	28
CLNA	-	-	14,3	6	12,9	12,1
VBDMO	-	-	3,6	1,5	4,6	4,6
Carbonato cálcico	-	200	-	-	-	-
Dicalite PS	32,1	-	-	25	-	-
Spherical 110P8	-	-	-	-	32,1	-
Arcilla de caolín SA 400	-	-	-	-	-	25

Tabla II

40

(Resultados de las pruebas/Densidad y encogimiento)			
Ejemplo	Pasta SMC	Densidad (g/cm ³)	Encogimiento
D	B	1,16	Panel fisurado
E	C	1,85	Ninguno
5	1	1,06	Algo
6	2	1,10	Ninguno
7	3	1,15	Ninguno
8	4	1,20	Ninguno

Los datos de la tabla I indican que los paneles de prueba hechos a partir de pasta de SMC conteniendo la arcilla tratada (ejemplos 5-8) tenían baja densidad, pero tenían poco o nulo encogimiento. También indican que la adición del relleno de baja densidad (ejemplos 6 y 7) también reduce el encogimiento sin aumentar de forma significativa la densidad del panel de prueba. El ejemplo 8 indica que se puede usar pequeñas cantidades de rellenos de alta densidad en la formulación sin aumentar de forma significativa la densidad del panel de prueba.

Ejemplos F y 9-11

(Preparación de placas moldeadas a partir de composiciones de SMC usando una arcilla inorgánica tratada preparada por intercambio iónico que se puede obtener en el mercado)

Las muestras de pasta SMC, descritas en la tabla III, se formularon y procesaron según el ejemplo 1. En ejemplos adicionales se usó una arcilla inorgánica tratada comercialmente (CL-10A) y los resultados fueron los mismos que con arcilla tratada in situ. Las pastas de SMC se combinaron posteriormente en una máquina de SMC con mecha de fibra de vidrio cortada a una longitud de una pulgada a un contenido de fibra de vidrio de 30-32% en el SMC acabado. Estos SMC conteniendo la fibra de vidrio se moldearon después en una prensa de SMC en caliente a 150° C para formar placas de 2540 µm de grueso. Se comprobó la calidad superficial de las placas usando un analizador de superficies LORIA, y la densidad se determinó midiendo el volumen y el peso de la placa. Los resultados de la densidad y la calidad superficial se resumen en la tabla IV. Las placas de prueba también se sometieron a pruebas físicas y mecánicas.

Tabla III

(Composiciones de formulaciones de SMC procesadas en una máquina de SMC)				
Ejemplo	F	9	10	11
Componente				
UPE	1000	1000	1000	1000
Estireno	108	108	108	108
LPA	431	431	431	431
CLNA	-	220	100	198
VBDMO	-	51	23	46
Carbonato cálcico	3080	-	-	-
Dicalite PS	-	-	385	-
Arcilla de caolín ASP 400	-	-	-	400
Estearato de Zn	69	69	69	69
Espesante de MgO	148	148	148	148
TBPB	23	23	23	23
Naftanato de Co (solución a 12%)	1,5	1,5	1,5	1,5

Tabla IV

(Densidad y aspecto superficial de hojas hechas con formulaciones de SMC)			
Ejemplo	Pasta usada	Densidad (g/cm ³)	Aspecto superficial
G	F	1,95	Excelente
12	9	1,30	Bueno
13	10	1,38	Muy bueno a excelente
14	11	1,38	Muy bueno a excelente

Los datos indican que las placas de prueba hechas a partir del SMC conteniendo las arcillas tratadas (ejemplos 12-14), con o sin una cantidad pequeña de otros rellenos, dieron formulaciones de SMC moldeadas con densidades 30-33% más bajas que las estándar. Las formulaciones de baja densidad mostraron excelentes características de procesado y humectación de fibra de vidrio. La reacción de espesamiento fue la misma que con la formulación estándar, es decir, la viscosidad aumentó al valor deseado y las placas estaban preparadas para moldeo en 2-3 días.

Además, todas las placas de prueba moldeadas tenían buena estabilidad dimensional y no presentaban encogimiento. La resistencia a la tracción y el módulo de las placas de prueba hechas con las formulaciones de baja

densidad eran comparables a las hechas a partir de la formulación de SMC de alta densidad conteniendo el carbonato de calcio.

5 El aspecto superficial de la placa hecha con la formulación de SMC del ejemplo F era excelente y adecuada para todas las aplicaciones. El aspecto superficial de la placa hecha con la formulación de SMC del ejemplo 9, que solamente contenía rellenos de arcilla tratada, tenía buen aspecto superficial y es adecuada para aplicaciones estructurales. El aspecto superficial de las placas hechas con las formulaciones de SMC de los ejemplos 10 y 11 tenía un aspecto superficial significativamente mejor que el aspecto superficial de la placa hecha con la formulación de SMC del ejemplo 9, y se clasificó de muy buena a excelente para aplicaciones estructurales, y buena para
10 aplicaciones exteriores.

Aunque la invención se ha descrito con referencia a una realización preferida, los expertos en la técnica entenderán que se puede hacer varios cambios y que equivalentes pueden sustituir a sus elementos sin apartarse del alcance de la invención. Además, se puede hacer muchas modificaciones para adaptación de una situación o material
15 concreto a las ideas de la invención sin apartarse de su alcance esencial. Por lo tanto, se ha previsto que la invención no se limite a la realización concreta descrita como el mejor modo contemplado para llevar a cabo esta invención, sino que la invención incluirá todas las realizaciones que caigan dentro del alcance de las reivindicaciones anexas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de moldeo de hoja termoestable para producir artículos moldeados que tienen una densidad de 1,1 g/cm³ a 1,4 g/cm³ incluyendo:
- 5 (a) de 30 a 50 partes de resina termoestable;
- (b) de 1 a 10 partes de arcilla inorgánica tratada;
- 10 (c) de 10 a 40 partes de un aditivo de perfil bajo seleccionado del grupo que consta de poliésteres saturados, poliestireno, poliésteres saturados enlazados con uretano, acetato de polivinilo, copolímeros de acetato de polivinilo, copolímeros de acetato de polivinilo ácido funcionales, polímeros y copolímeros de acrilato y metacrilato, homopolímeros y copolímeros incluyendo copolímeros bloque que tienen estireno, butadieno y butadienos saturados;
- 15 (d) de 15 a 40 partes de fibra de vidrio; y
- (e) de 0 a 35 partes de un relleno inorgánico seleccionado del grupo que consta de tierra de diatomeas, microesferas huecas, esferas de cerámica, perlita expandida y vermiculato, carbonato de calcio, talco, caolín, carbono, sílice y alúmina,
- 20 donde dichas partes en peso son en base a 100 partes de composición de moldeo de hoja, y donde la arcilla inorgánica tratada es cualquier arcilla en capas que tenga cationes inorgánicos sustituidos por moléculas orgánicas.
- 25 2. La composición de moldeo de hoja termoestable de la reivindicación 1, donde el relleno es un relleno de baja densidad que tiene una densidad de 0,5 g/cm³ a 1,7 g/cm³.
3. La composición de moldeo de hoja termoestable de la reivindicación 1, donde la resina termoestable se selecciona del grupo que consta de resinas de poliéster insaturadas, resinas de vinil éster, y sus mezclas.
- 30 4. La composición de moldeo de hoja termoestable de la reivindicación 3, que contiene además un monómero etilénicamente insaturado.
5. La composición de moldeo de hoja termoestable de la reivindicación 4, donde el monómero etilénicamente insaturado es estireno.
- 35 6. La composición de moldeo de hoja termoestable de la reivindicación 5, que incluye además un peróxido orgánico como un iniciador, un estabilizador seleccionado del grupo que consta de hidroquinona, toluhidroquinona, di-terc-butilhidroxitolueno, para-terc-butilcatecol, mono-terc-butilhidroquinona, hidroquinona monometil éter, hidroxí-anisol butilado, y parabenzoquinona, y un agente espesante seleccionado del grupo que consta de óxidos, hidróxidos y alcoholatos de magnesio, calcio, aluminio.
- 40 7. Un proceso para preparar un artículo moldeado termoestable que tiene una densidad de 1,1 a 1,4 g/cm³ e incluyendo:
- 45 (a) introducir una composición de moldeo de hoja termoestable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 a una configuración para formar una forma;
- (b) curar la forma preparada en (a).
- 50 8. Un artículo termoestable que tiene una densidad de 1,1 a 1,4 g/cm³ incluyendo la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-6 y preparado según la reivindicación 7.