

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 693 038**

51 Int. Cl.:

C08J 5/24 (2006.01)

B29C 70/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.11.2006 PCT/US2006/045660**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.06.2007 WO07064688**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2006 E 06838557 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.09.2018 EP 1954748**

54 Título: **Preimpregnados y superficies sólidas curadas in situ preparadas a partir de los mismos**

30 Prioridad:

30.11.2005 US 740978 P

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

07.12.2018

73 Titular/es:

**ASHLAND LICENSING AND INTELLECTUAL
PROPERTY LLC (100.0%)
5200 Blazer Parkway
Dublin, OH 43017, US**

72 Inventor/es:

**SKELSKEY, THOMAS J.;
MOY, THOMAS M.;
LI, SHOUJIE;
BUSHONG, BECKY E.;
SUMNER, MICHAEL J.;
LAMBRYCH, KEVIN R.;
PEPPER, TIMOTHY P.;
HUTCHINGS, DAVID A.;
KLEIN, DANIEL J.;
DOTRONG, MY;
HAMMOND, TERRY E.;
HARVEY, SCOTT R.;
HARTINGER, DANHY G.;
VASILIEVA, YULIA A. y
MARTIN, JOHN**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 693 038 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

Preimpregnados y superficies sólidas curadas in situ preparadas a partir de los mismos

5 **Campo técnico**

La divulgación está relacionada con composiciones capaces de proporcionar superficies sólidas curadas in situ, superficies sólidas curadas in situ preparadas a partir de preimpregnados, métodos de preparación de los preimpregnados, y métodos de preparación de objetos de superficie sólida. Más particularmente, la divulgación hace referencia a recubrimientos o revestimientos de superficie sólida aplicados a un sustrato en el que las superficies sólidas se preparan a partir de preimpregnados formados por una carga, una resina apta para curado por radiación, un iniciador, opcionalmente aditivos de tasa de curado, prepolímeros de mejora de la maduración/espesado o aditivos, y opcionalmente mejoradores de vida útil. Las superficies sólida curadas in situ (CIPS) de la presente divulgación se pueden usar como revestimiento de recubrimiento para sustratos rígidos tales como pavimentos y azulejos, encimeras para baño y cocina, fregaderos, recubrimientos para puertas de armario, marcos para baño, superficies arquitectónicas tales como columnas y tejados y similares.

Antecedentes

El medio de superficie para encimeras de cocina más rentable es la construcción de material compuesto laminado decorativo. Este material ofrece una amplia gama de ventajas de rendimiento en términos de resistencia al desgaste usual, tenacidad/durabilidad y facilidad de instalación. El material está basado en un tablero de aglomerado revestido con formaldehído de urea (UF) con una lámina fina (60-100 milésimas de pulgada (1,5-2,5 mm) de un laminado compuesto de papel Kraft (el laminado decorativo). Se usan al menos dos tipos de sistemas de resina en la construcción compuesta. La masa del material compuesto se forma por medio de saturación de papel con una disolución fenólica afinada con disolvente acuoso o polar usando un proceso continuo en el que se retiran agua y/o disolvente en un horno de secado, permitiendo el avance (etapa-B) del impregnado de resina hasta un grado de avance tal que se puedan moldear mediante prensa de apilado 5 pilas de papeles preimpregnados (20-30 hojas). Este proceso se logra a 1000 psi (6,9 MPa) y 270-350 °F (132,2-176,7 °C) durante 5-30 minutos para proporcionar un material compuesto altamente reticulado que ofrezca un intervalo amplio de resistencia ambiental. El rendimiento decorativo de los laminados decorativos se logra cubriendo la parte superior del material compuesto con 2-4 láminas de preimpregnado de Kraft de resina de amina (formaldehído de melamina (MF) o formaldehído de urea (UF)) preparado de forma similar a la versión fenólica. La lámina superior de preimpregnado de resina de amina se imprime por fotograbado con el diseño y el esquema de colores que se desee. Muchos laminados decorativos se estampan con un patrón de grano de madera y otros diseños que emplean pletinas con patrón. La unión del laminado decorativo al tablero de aglomerado se logra usando un adhesivo de contacto. El deslaminado de la lámina a partir del tablero de soporte es una cuestión principal en este tipo de construcciones. El tablero se hincha con la fijación de humedad y esto constituye una fuente de fallo de comportamiento. El aspecto superficial de los laminado decorativos es su principal defecto. Con el uso y el envejecimiento, degeneran hasta un aspecto deteriorado y poco agradable.

Otro tipo de superficie, materiales sintéticos sólidos de superficie, son materiales compuestos altamente rellenos ligados con polímero que ofrecen un aspecto y sensación parecida a la piedra (pesado/sólido). Su densidad y módulo presentan un "tintineo" elevado cuando se manipula el material de vidrio o cerámica sobre la superficie desnuda. El primer pionero en esta área fue la línea de productos Corian® de DuPont. Este producto es trihidrato de aluminio al 70 % (ATH) y un polímero reactivo obtenido por medio de disolución de un polimetilmetacrilato de peso molecular elevado en metacrilato de metilo. Se piensa que se cura una mezcla reactiva por medio de un mecanismo de radicales libres usando un semiperéster de ácido maleico que tiene un componente de peréster de alquilo terciario (usado de la manera más común es un ácido butil permaleico raonoterciario). Los cocatalizadores usados junto este iniciador son sales metálicas del Grupo II solubles en agua que permiten tasas de curado comercialmente aceptables en una gama de sistemas de carga. El material compuesto relleno se forma en bloques de curado por moldeo que se cortan en láminas de blanco para la adaptación posteriormente por parte del instalador. Las láminas de reserva Corian® se maquinan fácilmente y se terminan para dar lugar a una diversidad de opciones de diseño. La reparación y el re-acabado son posibles debido a la incapacidad de ajuste del material. El sistema de relleno es uniforme por todo el material compuesto, lo que permite el re-acabado sin modificar el aspecto del objeto. La siguiente generación de esta línea de producto es un sistema compuesto de cuarzo machacado al 93 % comercializado con el nombre comercial de Zodiac® por parte de DuPont.

El documento WO 02/062901 se refiere a composiciones y materiales compuestos poliméricos multifuncionales polimerizables, que son apropiados para aplicaciones médicas y dentales y a un método de fabricación de dichas composiciones y materiales poliméricos multifuncionales polimerizables en la fabricación de productos médicos y dentales. Se fabrica una composición y material compuesto polimérico multifuncional a partir de un 30-99 % de una mezcla monomérica que contiene un 30-99 % de un dendrímero o una combinación de dendrímeros y un 1-70 % de un disolvente reactor o una combinación de disolventes reactivos y un 0,1-70 % en peso de una nanocarga o una combinación de nanocargas.

El documento JP 2002-368043 divulga una pasta conductora que contiene un 80-90 % en masa de carga de metal que tiene un diámetro de partícula dentro del intervalo de 0,5-20 μm , un 4,48-15,3 % en masa de una resina epoxi líquida que contiene más de un grupo epoxi en una molécula, un 0,02-1,7 % en masa de un polvo de resina termoplástica, y un 0,5-3 % en masa de un agente de endurecimiento latente, en la que la viscosidad no es mayor de 500 Pa.s a temperatura ambiente.

El documento US 6.713.144 se refiere a un material de multicapa que comprende una capa (a) de protección ligera, una capa (b) de material de moldeo apto para curado, una capa adherente (c) y una capa desprendible (d), con un lado de la capa (b) de material de moldeo apto para curado que tiene la capa (a) de protección ligera y el otro lado que tiene la capa adherente (c) y la capa desprendible (d) por ese orden desde el interior.

El documento US 2005/0261388 divulga una resina de adición de Michael, líquida, no reticulada, apta para curado UV y mezclas que exhiben propiedades de rendimiento que las convierten en materiales de revestimiento muy efectivos y estas propiedades se pueden modificar en gran medida dependiendo de la composición. Los donantes y de Michael y aceptores se pueden construir a partir de foto-iniciadores de Tipo I y/o Tipo II y se pueden incluir en las composiciones de revestimiento divulgadas para preparar revestimientos aptos para curado UV con extraordinaria foto-reactividad y propiedades.

El documento GB 2 335 424 A se refiere a compuestos aptos para curado y polímeros que tiene grupos funcionales reactivos útiles por ejemplo en reacciones de curado por reticulación y para la preparación de dichos compuestos y polímeros aptos para curado por medio de adición de Michael. Los compuestos y polímeros aptos para curado son apropiados como revestimientos, adhesivos y sellantes.

Sumario de la divulgación

Al contrario que lo anterior, la presente divulgación proporciona preimpregnados para curado in situ, preferentemente en forma de láminas flexibles que tienen un espesor uniforme que son de impresión libre o sustancialmente libre, y susceptibles de colocación y unión a sustratos lisos, contorneados o irregulares para crear un recubrimiento de preimpregnación sin juntas. El material compuesto resultante se puede curar usando fuentes de luz ambiental, presión, calor, radiación incidente o combinaciones de los mismos para proporcionar un recubrimiento de superficie sólida que tiene la resistencia a la abrasión y la durabilidad requeridas para aplicaciones tales como parte superior de encimeras para cocina.

La materia objetivo de la presente invención se define en las reivindicaciones adjuntas 1-10. Las realizaciones descritas en la presente memoria que no quedan dentro del alcance de las reivindicaciones sirven simplemente para ilustrar el contexto técnico de la presente invención.

La presente divulgación hace referencia a un preimpregnado que comprende el producto de reacción de una composición apta para curado que comprende:

- A. un componente polimerizable que comprende un monómero polimerizable, un oligómero y/o polímero y una sustancia química espesante orgánica químicamente reactiva;
- B. un catalizador para la sustancia química espesante orgánica químicamente reactiva;
- C. una carga; y en la que B además comprende un foto-iniciador; peróxido o ambos, y en el que el preimpregnado es flexible, carente de adhesión e impresión o sustancialmente carente de impresión.

Los preimpregnados de la presente divulgación se pueden conformar para dar lugar a una lámina, u otra forma apropiada para el procesado posterior en un producto final deseado. Los preimpregnados son preferentemente carentes de impresión, es decir, se piensa que la densidad de reticulación del preimpregnado carente de impresión confiere una elasticidad recuperable al preimpregnado completamente maduro; o sustancialmente carentes de impresión, es decir, se piensa que carecen de densidad de reticulación suficiente para permitir la elasticidad recuperable completa pero todavía permiten la preparación de uniones sin juntas.

Los preimpregnados se pueden preparar como láminas flexibles, no adherentes que exhiben una vida útil en su estado no curado mayor de 100 horas a 60 °C o mayor de 30 días a temperatura ambiente.

Los preimpregnados maduros de la presente divulgación se pueden usar para preparar revestimientos de superficie sólida con la ventaja de que se pueden curar hasta secciones relativamente gruesas usando fuentes de luz visible de baja energía con tiempos de curado razonables. En las formulaciones de preimpregnados que contienen cargas de densidad óptica elevada o pigmentos, se puede usar una combinación de fotocurado o curado infra-rojo (IR) de temperatura ambiente a aproximadamente 70 °C, para formar un objeto curado in situ.

En la forma de lámina, los materiales compuestos preimpregnados de la presente divulgación comprenden una pasta preimpregnada madura generalmente incluida entre dos películas diseñadas como láminas portantes y de película desprendible. El material compuesto preimpregnado funciona para permitir el transporte de la lámina de pasta madura hasta la superficie del sustrato tras la retirada de una lámina desprendible. La lámina portante

transparente a la radiación sirve como barrera frente a oxígeno que permite un curado radiante rápido de la pasta madura. Para las conformaciones complejas, se puede retirar la lámina portante y sustituir por un revestimiento de película preparado a partir de un líquido reactivo inerte para el preimpregnado, tal como una emulsión acuosa de poli(acetato de etilen vinilo).

5 El preimpregnado maduro de la divulgación se puede proporcionar en forma de lámina o, por el contrario, según se requiera para una aplicación específica. En caso de aplicaciones de revestimiento de superficie, es necesario disponer de un preimpregnado maduro de espesor uniforme y con una flexibilidad que permita el cubrimiento de curvaturas de radio pequeño. Es igualmente importante que la manipulación de los preimpregnados se pueda lograr sin deformación de impresión que modifiquen la uniformidad de planitud superficial deseada.

15 Un aspecto de la presente divulgación hace referencia a un preimpregnado apto para curado por radiación capaz de proporcionar superficies sólidas curadas in situ, que comprende un polímero termoestable; un material polimerizable; un agente de espesado reactivo, un foto-iniciador y/o un peróxido; y una carga.

Otro aspecto de la presente divulgación hace referencia a una superficie sólida curada in situ preparada a partir del preimpregnado divulgado anterior.

20 Un aspecto adicional de la presente divulgación hace referencia a un material compuesto preimpregnado que comprende un preimpregnado maduro como se ha divulgado anteriormente, que se encuentra colocado entre una lámina portadora y una lámina de película desprendible.

Otro aspecto adicional de la presente divulgación hace referencia a un método de preparación del preimpregnado divulgado con anterioridad.

25 Otro aspecto de la presente divulgación hace referencia a un método de preparación de objetos de superficie sólida.

30 Otros objetos y ventajas de la presente divulgación resultarán evidentes para los expertos en la técnica a partir de la siguiente descripción detallada, en la que se describen y muestran únicamente en las realizaciones preferidas, simplemente a modo de ilustración de la mejor manera. Como se aprecia, la divulgación es susceptible de otras realizaciones diferentes, y sus diversos detalles son susceptibles de modificación y diversos aspectos obvios, sin apartarse por ello del espíritu de la divulgación. Por consiguiente, la descripción debe interpretarse como de naturaleza ilustrativa y no restrictiva.

35 **Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 es una representación esquemática de un aparato usado para preparar láminas de preimpregnado termoplástico que tienen una película superior e inferior.

La Figura 2 es una representación esquemática de un proceso de preimpregnado moldeable.

40 La Figura 3 es una representación esquemática de un proceso de preimpregnado moldeable que incluye las características:

1. Carga
2. Pre polímero
- 45 3. Aditivos (con catalizador parcial)
4. Pre pasta parcialmente avanzada
5. Eliminación de huecos a vacío por retirada de gas
6. Carga de catalizador final
7. Mezclador vibratorio
- 50 8. Mezclador continuo: Pasta de preimpregnado final B - Etapa de desarrollo
9. Agitador (husillo, u otro diseño similar)
10. Transferencia preliminar de pasta de preimpregnado etapa-B a la película portante (boquilla con rendija, caja de doctor, u otro)
11. Película portante
- 55 12. Pasta de preimpregnado etapa-B preliminar revestida sobre la película portante.
13. Dirección de rotación del rodillo de revestimiento
14. Sección de calentamiento de la línea de revestimiento
15. Sección de enfriamiento de la línea de revestimiento
16. Colocación de la película desprendible
- 60 17. Pasta fina de la etapa-B con pasta inmadura para evitar el sobre-avance
18. Rodillos de presión para refinar la uniformidad de espesor del preimpregnado
19. Preimpregnado acabado: Rodillo o corte y pila para maduración final para el preimpregnado carente de impresión

65 La Figura 4 es un diagrama de una estación de curado de preimpregnado que usa una fuente de luz halógena.

La Figura 5 es un gráfico que muestra los datos de perfil de temperatura de curado para preimpregnados

pigmentados y no pigmentados.

La Figura 6 es un gráfico que muestra los datos de curado para preimpregnado pigmentados y no pigmentados.

Diversos modos y modo mejor para llevar a cabo la divulgación

5 Se preparan preimpregnados de curado in situ (CIPS) a partir de resinas o prepolímeros termoestables, materiales polimerizables de bajo contenido en volátiles (por ejemplo, monómeros, oligómeros y/o polímeros), foto-iniciadores y/o peróxidos, opcionalmente aditivos de mejora tasa, opcionalmente promotores de vida útil, sustancias químicas que mejoran el espesado/maduración o aditivos y cargas, y opcionalmente un polímero termoplástico no reactivo.

10 Las resinas termoestables útiles en las versiones de los preimpregnados termoestables de la presente divulgación incluyen versiones comerciales convencionales de resinas de poliéster insaturadas que tienen valores de peso molecular medio expresado en número (M_n) dentro del intervalo de 500-10.000 uma, tal como resinas de éster vinílico, poliéster insaturado, poliuretano funcionalizado tal como resinas acrílicas de poliuretano, y polímeros epoxi. 15 Los polímeros termoplásticos reactivos incluyen resinas de poli(met)acrilato y elastómeros de poliuretano termoplásticos y similares que son susceptibles de prolongación de cadena. No es necesario que las resinas sean aptas para fotocurado por sí mismas, sino que deben ser susceptibles de reacción con los monómeros reactivos para formar una composición apta para fotocurado.

20 Los métodos de preparación de las resinas se conocen en la técnica. A modo de ejemplo, se preparan resinas de poliéster insaturadas por medio de poli-esterificación de un ácido orgánico o su correspondiente anhídrido con un glicol. Los ácidos orgánicos usados son típicamente mezclas de ácidos carboxílicos saturados e insaturados o anhídridos que tienen al menos dos grupos carboxilo.

25 Las resinas termoestables se reticulan usando un material reactivo, por ejemplo, un monómero, oligómero y/o polímero. Se puede usar cualquier monómero reactivo conocido como útil en la reticulación de las resinas termoestables de la presente divulgación. Ejemplos de estos tipos de monómeros reactivos son estireno, α -metil estireno, vinil tolueno, divinil benceno y similares. Sin embargo, es preferible usar materiales considerados de bajo contenido en volátiles, no-HAPS (disolventes foto-reactivos aromáticos peligrosos), monómeros, oligómeros y/o 30 polímeros, cuando se compara con monómeros reactivos tradicionales tales como estireno. Los ejemplos no limitantes de dichos monómeros de bajo contenido en volátiles incluyen compuestos que contienen grupos funcionales de acrilato tales como triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), compuestos que contiene grupos funcionales de acrilato múltiples en los que al menos uno de los grupos acrilato se ha modificado para contener radicales acrílicos secundarios, algunos de los cuales proceden de reacciones de grupos capaces de formar 35 radicales de acrilato secundarios. Estos pueden proceder de ácido acrílico, u otros poli(acrilatos) susceptibles de adición a otros grupos funcionales de acrilato o directamente a las resinas, ésteres de vinilo acrílicos, acrilatos condensados tales como productos líquidos de adición de Michael de acrilato-acetoacetato descritos en las patentes de Estados Unidos 5.945.489; 6.025.410 y 6.706.414.

40 Los monómeros y/u oligómeros de acrilato a modo de ejemplo incluyen, pero sin limitación, monacrilatos, diacrilatos, triacrilatos, acrilatos poli-funcionales, acrilatos de epoxi, acrilatos de uretano aromáticos, acrilatos de uretano alifáticos, poli(acrilatos de éter), poli(acrilatos de éster), acrilatos de melamina, y cualesquiera combinaciones, y similares.

45 Más específicamente, Los monómeros y/u oligómeros de acrilato a modo de ejemplo incluyen, pero sin limitación, acrilato de metilo, acetato de vinilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo, acrilato de etilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isobornilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de fenoxi etilo (PEA), acrilato de etoxietoxietilo (EOEOEA), acrilato de isodecilo (IDA), acrilato de octildecilo, acrilato de fenol etoxilado, monoacrilato formal de trimetilolpropano cíclico (CTFA), éster vinílico de Versatic 10® (un ácido mono-carboxílico C-10 sintético que tiene una estructura 50 fuertemente ramificada).

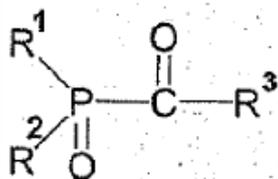
Los ejemplos de oligómeros y/o polímeros son diacrilato de etilen glicol, diacrilato de bisfenol A etoxilado (PM = 424), diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de neopentil glicol, diacrilato de 1,3-propanodil, diacrilato de 2-metil-1,3-propanodiol, poli(diacrilato de etilen glicol) (PM = 302, 508), diacrilato de neopentil glicol propoxilado (PM = 328) (PON- PGDA o NPGPODA). Diacrilato de tetraetilen glicol (PM = 302), diacrilato de trietilen glicol (PM = 258), diacrilato de tripropilen glicol CDPGDA (PM = 300), diacrilato de dipropilen glicol, epoxi bisfenol A diacrilado; triacrilato de pentaeritritol, triacrilato de glicerol propoxilado, triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), triacrilato de trimetilolpropano trietoxilado (EOTMPAT o TMPEOTA) (PM = 428), triacrilato de glicerol propoxilado (GPT) (PM = 428), tetracrilato de pentaeritritol (PETA), triacrilato de isocianurato de tris(2-hidroxi etilo) (PM = 423), triacrilato de melamina, versiones poli(acriladas) de melamina metiolada y sus sistemas parcialmente butoxilados; tetracrilato de pentaeritritol (PETA), pentacrilato de dipentaeritritol (DPPA), hidroxipentacrilato de dipentaeritritol, tetracrilato de ditrimetilolpropano (di-TMPTA) y tetracrilato de pentaeritritol alcoxilado (PPTTA).

65 Los criterios de selección de los miembros de las clases de resina de alto y bajo peso molecular son los que se típicamente en combinación logran la viscosidad necesaria para generar una pasta de lámina de preimpregnado útil en combinación con las cargas de la presente divulgación. Para las instalaciones in situ el uso del preimpregnado de

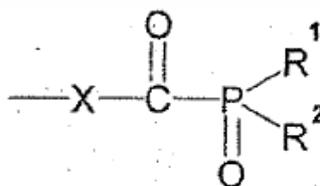
la presente divulgación monómeros reactivos de baja volatilidad como disolventes rebaja el potencial de igniciones inflamables durante la instalación, así como proporciona al instalador y al consumidor un entorno seguro durante la instalación, con niveles aceptables de sustancias peligrosas liberadas o por el contrario sustancias orgánicas volátiles cuestionables.

5 Para el método de moldeo de la preparación de preimpregnado, ventajosamente se usan composiciones de resina prepolimérica que contienen combinaciones de monómero reactivo-resina que tienen baja viscosidad inicial. Este método permite una pasta de baja viscosidad, que se puede desvolatilizar más fácilmente y se puede moldear para dar lugar a un preimpregnado u otras formas que tienen capacidad de espesado latente. Estos prepolímeros requieren componentes adicionales (tales como resinas de espesado reactivas) capaces de experimentar una reacción de "espesado" de etapa A para formar una pasta de preimpregnado foto-reactiva (madura) de etapa B. Las resinas espesantes reactivas de la presente divulgación operan usando químicas que permiten la retención de un nivel suficiente de constituyentes foto-reactivos en la pasta de preimpregnado madura para conservar objetivos de rendimiento de curado de preimpregnado objetivo durante la instalación de curado in situ.

15 Los foto-iniciadores son un tipo de iniciador usado en los preimpregnados de curado in situ. Los foto-iniciadores más útiles son los activados en el intervalo de luz visible del espectro. Un ejemplo de esta clase de foto-iniciador es óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoyl)fenilfosfina disponible en Ciba-Geigy como foto-iniciador Irgacure® 819. Este es un miembro de la clase de foto-iniciadores de óxido de acilfosfina. Estos se describen en el documento US 4.265.723 y se distinguen por su reactividad tras irradiación con radiación de longitud de onda larga dentro del intervalo de 300-500 nm, una parte de la cual se encuentra dentro del espectro visible, 400-800 nm. Esta clase se describe por medio de la siguiente fórmula general,



25 en la que R¹ es un alquilo de 1 a 6 átomos de carbono de cadena lineal o ramificada, ciclohexilo, ciclopentilo, arilo, que está sustituido o no sustituido por halógeno, alquilo o alcoxi, o radical heterocíclico de cinco o seis miembros que contiene N o S. R² tiene uno de los significados de R¹ (R¹ y R² pueden ser idénticos o diferentes) o es un alcoxi de 1 a 6 átomos de carbono, ariloxi o aralcoxi, o R¹ y R² juntos forman un anillo. R³ es un alquilo de 2 a 18 átomos de carbono de cadena lineal o ramificada, un radical cicloalifático de 3 a 10 átomos de carbono, fenilo, naftilo o radical heterocíclico de cinco o seis miembros, que contiene S, O o N, y puede contener sustituyentes adicionales en el grupo



35 en el que R¹ y R² tienen los significados anteriores y X es fenilo o un radical divalente alifático o cicloalifático de 2 a 6 átomos de carbono, y uno o más de los radicales R¹ a R² puede estar insaturado.

40 Una segunda clase de foto-iniciadores consiste en boratos de cianina desarrollados como parte de Mead Imaging, Cycolor Process®. Estos foto-iniciadores proceden de sales orgánicas solubles de colorantes catiónicos de cianina y aniones de borato funcionales de tetraalquilo y/o arilo. Estos iniciadores liberan constituyentes de radicales arilo y/o alquilo de borato como radicales libres de inicio de polimerización de olefinas cuando se someten a radiación visible asociada a la λ_{max} del componente de colorante catiónico de cianina. Estos foto-iniciadores son colorantes que imparten color cuando se usan para iniciar el curado en una matriz compuesta, pero se oscurecen bastante por medio de exposición normal a la luz ambiental. Estos foto-iniciadores se pueden diseñar para activación por medio de radiación visible por todo el espectro visible dependiendo del grado de conjugación ampliado en el componente de colorante, y ofrecen un medio único de curado de sistemas compuestos CIPS que contienen una gama de pigmentos.

50 Los ejemplos de peróxidos útiles en la divulgación incluyen peróxidos orgánicos. Los peróxidos orgánicos útiles en la presente divulgación incluyen: Los peroxiésteres incluyen, pero sin limitarse a, *terc*-butilperoxi-2-etilhexilcarbonato, *terc*-amilperoxi-2-etilhexanoato, *terc*-butilperoxi-2-etilhexanoato-98 %, 50 % en plastificante, 50 % en líquidos minerales orgánicos (OMS); *terc*-amilperoxi-2-etilhexanoato -98 %, -70 % en plastificante, -75 % en (OMS), 2,5-

5 dimetil-2,5-di(2-etilhexanoilperoxi) hexano-90 %, *terc*-butilperoxipemeodecanoato-75 % en OMS, *terc*-butilperoxi-3,5,4-trimetilhexanoato, carbonato de *terc*-butilperoxiisopropilo, *terc*-amilperoxibenzoato-80 % en alcohol amílico (AA), *terc*-butilperoxi-2-metilbenzoato-75 % en OMS. Los peroxiacetales incluyendo pero sin limitación, análogos de los siguientes: 1,1-di(*terc*-butilperoxi)-3,3, 5-trimetilciclohexano-75 % en plastificante, -75 % en isododecano. Los policarbonatos incluyen, pero sin limitación a di(*terc*-butilciclohexil)peroxicarbonato.

10 Los peróxidos procedentes de cetonas y peróxidos de hidrógeno, tales como peróxidos-MEK, que contienen una parte de funcionalidad de hidroperóxido, no se prefieren para la presente aplicación ya que se ha visto que los hidroperóxidos disminuyen la vida útil del preimpregnado. De manera similar, no se prefiere hidroperóxido de cumeno para aplicaciones que precisan una larga vida útil del preimpregnado. Los hidroperóxidos también resultan especialmente preferidos ya que tienden a reducir la vida útil y dan lugar a preimpregnados almacenados no aptos para uso. Estos materiales no tienen aplicación en aquellos procesos en los cuales se aplican los métodos definidos en la presente memoria a un proceso de fabricación en el que los preimpregnados de la presente divulgación se utilizan para preparar productos de superficie sólidos sin intervalo de almacenamiento.

15 Al contrario que los sistemas convencionales de curado de peróxido que afectan al curado cuando se añade calor, los preimpregnados de la presente divulgación son estables a 60 °C, pero son capaces de mejorar el rendimiento de foto-curado a temperatura ambiente con la combinación de foto-iniciador y peróxido orgánico. Proporcionan un mecanismo de curado auxiliar en condiciones en las que el foto-curado resulta insuficiente para lograr una profundidad de curado completa. En el caso de los polímeros espesados de forma reactiva, los aditivos de peróxido pueden proporcionar mecanismos de curado complementarios que permitan tenacidad y rendimiento mecánico del preimpregnado. Se ha comprobado que los aditivos seleccionados pueden rebajar la temperatura de inicio del componente de peróxido para permitir complementar el foto-curado a temperatura ambiente con las temperaturas de descomposición de semi-vida del peróxido. Para los sistemas de preimpregnados espesados por adición de Michael en determinadas realizaciones, la tasa de curado parece en gran medida acelerada por tener aditivos de peróxido presentes durante la etapa de maduración. Se piensa que esto se debe a la combinación de factores que incluyen uno o más de los siguientes: (1) la presencia del trihidrato de aluminio heterogéneo, (2) avance del prepolímero hasta la etapa-B de pasta de preimpregnado en la que se crean polímeros de peso molecular más elevado que tienen una funcionalidad elevada de grupo colgante acrílico y (3) modificación de pH del sistema que tiene un efecto positivo sobre la tasa de curado.

20 Se pueden usar otros aditivos para mejorar aún más la dureza y el rendimiento de tasa de curado del sistema de peróxido orgánico-foto-iniciador. La adición de bajos niveles de peróxido de oxígeno activo de la clase descrita anteriormente en combinación con los aditivos mejoradores de la tasa de curado y un foto-iniciador para la mezcla de resina mejora la profundidad de curado en los materiales compuestos de curado in situ de la divulgación. Estos sistemas también tienen la capacidad de proporcionar curado transversal en secciones gruesas. En los sistemas de elevada densidad óptica los aditivos mejoradores de la tasa de curado son capaces de reaccionar para proporcionar el inicio térmico.

40 Estos aditivos mejoradores de la tasa de curado incluyen, pero sin limitación, los siguientes: mercaptanos (alifáticos, aromáticos, heterocíclicos y como componentes de poliésteres) tales como tritiopropionato de trimetilolpropano o dodecilmercaptano; disulfuro (aromáticos, heterocíclicos aromáticos, alifáticos y combinaciones de los mismos como disulfuros mixtos); polisulfuros tales como tiuramas (aductos acoplados oxidativamente de dialquilaminas y disulfuro de carbono) y aceleradores de polisulfuro de benzotiazol; fosfinas (aromáticas, alifáticas y polímeros que contienen el grupo fosfina); óxidos de fosfina (aromáticos, alifáticos y mixtos), ésteres de fosfito tales como fosfito de trifenilo; vinil triazinas; alquil aril aminas ramificadas; sulfinaaminas; sulfinaamidas; y sus derivados; alquil y aril tioureas o mezclas de las mismas. Cuando se usa junto con foto-iniciadores y peróxidos, las formulaciones de resina de la presente divulgación tienen tasas de curado superficial y de curado transversal mejoradas.

50 Con el fin de disponer de un potencial de generación de material compuesto de superficie sólida, carga, se requieren una resina y un medio de curado. Para los sistemas aptos para foto-curado, un foto-iniciador acoplado con una fuente de radiación proporciona una fuente de radicales. Para los preimpregnados altamente rellenos que requieren una tasa de curado rápida, para lograr los objetivos de rendimiento de curado, se debe emplear una fuente de luz, foto-iniciador, oxidante y co-reaccionantes de propagación. En general, Las pastas para preimpregnado de CIPS se pueden preparar usando la carga prescrita, prepolímeros, iniciador(es) y componentes de peróxido indicados en la presente divulgación. Las pastas se pueden preparar y almacenar cerradas (anaeróbicas), o abiertas (aeróbicas) durante períodos de tiempo sustanciales. La estabilidad frente a la reacción prematura del prepolímero se proporciona por medio de estabilizadores convencionales que se encuentran en los monómeros usados y niveles de apropiados de oxígeno atmosférico disuelto en el preimpregnado. Sin embargo, Las formulaciones que contienen ciertos co-reaccionantes de propagación deseados necesarios para el foto-curado del preimpregnado o el foto-curado transversal exhiben menor vida útil de almacenamiento en masa de la pasta. Parece que estos materiales que contiene co-reaccionante de propagación participan en reacciones continuas que agotan el contenido de oxígeno libre de estabilización de la muestra, dando como resultado el curado de prepolímero. Los últimos sistemas se pueden usar comercialmente si las pastas se pueden mantener en preimpregnados de pasta maduros de sección fina y oxigenados. Los preimpregnados aptos para moldeo que se forman por medio de espesado reactivo ofrecen un rendimiento de estabilidad adicional basado en la movilidad del grupo reactivo reducido que resultan del proceso

de reacción de espesado. Los preimpregnados de la presente divulgación se pueden mantener en estado aerobio (estabilizado con oxígeno) por medio del uso de películas desprendibles permeables al oxígeno. Es preciso que este método permita el uso de los co-reaccionantes de propagación de tiol.

5 Las composiciones de preimpregnado de la presente divulgación presentan un elevado contenido en cargas. En general, las cargas aumentan la dureza, rigidez y resistencia del objeto final con respecto al polímero puro. En la presente divulgación, se demuestra que la carga puede proporcionar atributos al preimpregnado formados tal como el desarrollo de propiedades mecánicas únicas y deseables en el preimpregnado y en su material compuesto de superficie sólida formado con el sustrato, el adhesivo de unión y el revestimiento de superficie sólida que resulta de la pasta madura y curada. La carga reactiva principal de la presente divulgación es ATH. Sus atributos son particularmente apropiados para la presente solicitud, en particular una densidad óptica baja que permite el fotocurado de las resinas hasta profundidades significativas a niveles elevados de carga. Sus formas refinadas tienen elevada blancura en los materiales compuestos acoplados con translucidez que permite la definición de las cargas auxiliares decorativas añadidas. La química superficial de ATH es particularmente susceptible de promoción de químicas espesantes deseables, en particular con el espesado asociado con la Reacción de Michael de la presente memoria como espesado reactivo. En este caso, se piensa que la naturaleza ácido-base (anfótera) de la superficie ATH permite el uso de una sustancia caustica común como catalizador que permite el espesado de la pasta a tasas apropiadas para el procesado continuo del preimpregnado. De acuerdo con la invención, Las cargas que incluyen otras cargas basadas en aluminio se usan y ofrecen opciones adicionales en la formación de los preimpregnados y materiales compuestos curados de la presente divulgación. Estas incluyen: alúmina, alúmina monohidratada, hidróxido de aluminio, óxido de aluminio, sulfato de aluminio, fosfato de aluminio, silicato de aluminio, borosilicato, sulfato cálcico, fosfato de calcio, carbonato de calcio e hidróxido de calcio, magnesio y todas las formas de sílice amorfa y cristalina. Los minerales que contienen metales del Grupo II con óxidos de aluminio y sílice también se pueden usar. Las combinaciones de cargas, por supuesto, se pueden usar cuando se desee.

25

Reacciones Espesantes:

1. Carbodiimidas

30 Las carbodiimidas y policarbodiimidas reaccionan con un monómero colgante e hidrógenos activos del prepolímero para crear sistemas de reticulación apropiados para la presente aplicación. Los oligómeros y monómeros que contienen carboxilo, hidroxilo, tiol, amina, Metileno reactivo y similares son reactivos en el presente sistema espesante. Los agentes espesantes reactivos de la presente opción de espesado de pasta de preimpregnado de CIPS incluyen monómeros basados en carbodiimidas y carbodiimidas polifuncionales en combinación con monómeros y oligómeros reactivos con la funcionalidad de carbodiimida. Las carbodiimidas y las carbodiimidas polifuncionales exhiben una reactividad apropiada para la aptitud de curado a baja temperatura con monómeros y oligómeros con funcionalidad de policarboxilo. Los grupos de N-acilurea se forman entre puntos carboxílicos. Otros monómeros poli-funcionales útiles en la formación de enlaces de carbodiimida incluyen hidrazidilo, amino y/o grupos tiol. Las carbodiimidas poli funcionales se pueden obtener a partir de poliisocianatos que usan óxidos de fosfolina como catalizador como se describe, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos N.º 2.941.966. Se pueden preparar otros oligómeros de carbodiimida valiosos a partir de polioles y carbodiimidas que contienen grupos isocianato, por medio de reacción de los reaccionantes en presencia de un 0,01 a un 3 % en peso, basado en la naturaleza de la reacción, de un catalizador de estaño como se muestra en la patente de Estados Unidos N.º 4.321.394. Los productos de uretano se pueden producir a temperaturas tan bajas como 25-150 °C, usando dichos catalizadores como acetato de estaño (II) o diacetato de dibutil estaño. Los polioles poliméricos a modo de ejemplo incluyen por ejemplo, poliésteres, poliéteres, polioéteres, poliacetales.

45

Los ejemplos de compuestos de carbodiimida apropiados usados en la presente invención son N, N'-diciclohexilcarbodiimida, 1-etil-3-(3'-dimetilaminopropil) carbodiimida, N-etil-N'-(3-dimetilaminopropil)-carbodiimida, N'-diisopropil-carbodiimida, N,N'-di-terc-butilcarbodiimida 1-eyelo-hexil-3-(4-dietilaminociclohexil)carbodiimida, 1,3-di-(4-dietilaminociclo-hexil) carbodiimida, 1-ciclohexil-3-(dietilaminoetil)carbodiimida, 1-ciclohexil-1-ciclohexil-3-(2-morfonlinil-(4)-etil)carbodiimida 1-ciclohexil-3-(4-dietil-aminocidohexil)carbodiimida y similares. Existe una diversidad de carbodiimidas solubles en disolvente comercialmente disponibles. Los compuestos de carbodiimida se encuentra comercialmente disponibles en Union Carbide Corp., USA con el nombre de UCARLNK®.

55

Las pastas aptas para espesado de la presente invención contienen: (1) oligómeros reactivos de carbodiimida tales como oligómeros de poliuretano con funcionalidad de carboxilo que incluyen, por ejemplo, los preparados a partir de combinaciones de dioles, ácido dimetilolpropiónico y un diisocianato; o poliésteres insaturados con funcionalidad de carboxilo; (2) un oligómero con funcionalidad de carbodiimida o policarbodiimida para proporcionar reticulación con los oligómeros reactivos con carbodiimida; (3) un componente de resina apto para curado por radicales libres que consiste en monómeros que contienen una olefina reactiva y oligómeros (4) una carga tal como trihidrato de aluminio; y (5) un envase de aditivo que contiene un catalizador de maduración de pasta, agentes humectantes/despumantes y un sistema de iniciador de curado por radicales libres.

60

En una base en peso, la composición de aglutinante polimérico de la presente invención comprende entre aproximadamente un 1 y un 30 por ciento en peso de agente de reticulación de carbodiimida por cada 100 por ciento

en peso del componente total polimerizable (componentes espesantes más de olefina reactiva). En una base de porcentaje en peso, el componente total polimerizable comprende entre un 1 % y un 30 % de agente de reticulación de carbodiimida, entre un 9 % y un 90 % de componente de resina apto para curado por radicales libres, y entre un 9 % y un 90 % de oligómero o polímero con funcionalidad de carboxilo de alto peso molecular, u opcionalmente otros

5 polímero u oligómero que contiene funcionalidad reactiva de carbodiimida. La composición termoestable preferida contiene al menos un 1 % de agente de reticulación de carbodiimida. El agente de reticulación de carbodiimida se mezcla típicamente en una pasta de CIPS justo antes de uso.

10 Para una composición típica de pasta, se añade una muestra de ensayo de 3,0 g de dicarbodiimida procedente de las clases descritas anteriormente a 70 g de una formulación de pasta como se ha descrito con anterioridad. Tras agitar para iniciar la maduración, la pasta se puede moldear para dar lugar a un marco rectangular que tiene un espesor de 0,125 pulgadas (0,32 cm). La pasta experimenta curado hasta un preimpregnado manipulable en períodos de tiempo de maduración que varían de 5,0 minutos a 24 horas, cuando se mantienen a temperaturas que

15 varían de 25-60 °C. Se pueden usar catalizadores para refinar de forma adicional el procesado de pasta para adaptaciones de procesado deseadas, para el acoplamiento de carboxilo, los ácidos de Lewis tales como cationes de alquil estaño son útiles.

2. Reacciones Epoxi:

20 Las composiciones espesantes reactivas de epoxi para aplicaciones de preimpregnado CIPS aptas para moldeo se pueden preparar a partir de una composición de resina que comprende: (a) un compuesto de poliisocianato, (b) un poliepóxido, (c) un compuesto polimerizable por radicales libres, (d) un catalizador de formación de oxazolidona, (e) una carga y (f) un termo- o foto-iniciador. Los compuestos espesantes reactivos y el catalizador complementario proporcionan una maduración de pasta de preimpregnado a baja temperatura para crear un preimpregnado

25 resistente a la impresión y flexible susceptible de curado por radicales libres, independiente y latente. Las pastas de preimpregnado útiles se pueden preparar por medio de mezcla de los componentes (a) a (f) y desgasificación a vacío. Los catalizadores de formación de oxazolidona tales como aminas dialquilbencílicas fenólicas (tales como las producidas a partir de fenol, formaldehído, y dialquilaminas que usan Reacción de Mannich) se añaden a la pasta para facilitar la maduración con el fin de producir, preimpregnados flexibles y carentes de impresión para producir

30 recubrimientos de superficie sólida.

Las composiciones espesantes reactivas de epoxi para aplicaciones de preimpregnado de CIPS aptas para moldeo se pueden preparar a partir de una composición de resina que comprende (a) un compuesto de polialquilamina, (b) un poliepóxido, (c) un compuesto polimerizable por radicales libres, (d) una carga y (e) un termo- y/o foto-iniciador.

35 Los compuestos espesantes reactivos proporcionan una maduración de pasta de preimpregnado a baja temperatura para crear un preimpregnado resistente a la impresión flexible susceptible de curado por radicales libres, independiente y latente. Las polialquilaminas tales como dietilentriamina reacciona con epoxis y olefinas reactivas tales como acrilatos. Las pastas de preimpregnado útiles se pueden preparar creando primero un prepolímero de epoxi-amina que tiene niveles reducidos de las aminas primarias más reactivas. La adición de olefina reactiva polifuncional tiene como resultado la reticulación e injertado de un aducto en el prepolímero. La adición de Michael al componente de olefina reactiva por medio del componente de amina del prepolímero se puede reducir por medio de la sustitución de una parte de la funcionalidad acrílica con análogos de metacrilato.

40

45 Las composiciones espesantes reactivas de epoxi para aplicaciones de preimpregnado de CIPS aptas para moldeo se pueden preparar a partir de composiciones de resina que comprenden (a) un compuesto con funcionalidad de polietiol, (b) un poliepóxido, (c) un compuesto polimerizable por radicales, (d) un catalizador capaz de favorecer la reacción de tiol-epoxi (e) una carga y (f) un termo- y/o foto-iniciador. Los compuestos espesantes reactivos proporcionan una maduración de pasta de preimpregnado a baja temperatura para crear un preimpregnado resistente a la impresión flexible susceptible de curado por radicales libres, independiente y latente. Los

50 prepolímeros con funcionalidad de tiol se pueden preparar por medio de pre-reacción de politioles tales como tetra (3-mercaptopropionato) de pentaeritrol con un diisocianato o un diol con protección terminal de isocianato. Estos prepolímeros son reactivos con el poliepoxi bajo catálisis de base para inducir el espesado reactivo. La adición de Michael competitiva al componente de olefina reactiva por medio del prepolímero de politiol se puede reducir por medio de la sustitución de una parte de la funcionalidad acrílica por análogos de metacrilato.

55

Las composiciones espesantes reactivas de epoxi para aplicaciones de preimpregnado de CIPS aptas para moldeo se pueden preparar a partir de una composición de resina que comprende (a) un compuesto de metileno di-β-reactivo, (b) un poliepóxido, (c) un compuesto polimerizable por radicales, (d) un catalizador capaz de favorecer la reacción de epoxi-metileno reactivo (e) una carga y (f) un termo- y/o foto-iniciador. Los compuestos espesantes reactivos proporcionan una maduración de pasta de preimpregnado a baja temperatura para crear un preimpregnado

60 resistente a la impresión flexible susceptible de curado por radicales libres independiente y latente.

Reacciones de Isocianato:

65 Un tipo de espesante reactivo comprende el uso de una reacción de químicas de resina reactivas que incluyen: uretano, enlaces de urea o tiocarbamato procedentes de la reacción entre la funcionalidad de isocianato de

prepolímero reactivo con un hidroxilo colgante o un hidroxilo activado con amina, amina o funcionalidad de tiol. Estas funcionalidades pueden tener ubicación sobre un polímero existente, o componentes monoméricas del prepolímero de preimpregnado. También se incluyen las reacciones entre isocianatos y carbaniones de metileno procedentes de metilenos activados con base que incluyen, pero sin limitarse a, ésteres acetoacéticos. Similarmente, se incluyen las reacciones entre funcionalidades de isocianato y polímeros con funcionalidad epoxi que están catalizadas por bases de Mannich y otras bases. Las variaciones de estos sistemas incluyen poliisocianatos alifáticos, que tienen resistencia mejorada frente a la reactividad con agua, una reacción adversa que conduce a la generación de dióxido de carbono durante el proceso de maduración de pasta de preimpregnado. Las clases de reaccionantes que tienen importante son los productos formados por medio de reacción de oxazolidinas con aldehídos activados, y otros sistemas que tienen potencial de unión a isocianato. Los productos de oxazolidina se comportan como agentes de neutralización de agua en el sistema de pasta de resina-carga.

Las redes espesantes reactivas de poliuretano útiles para producir preimpregnados de CIPS implican prepolímeros basados en poliuretano que contienen funcionalidades de hidroxilo e isocianato. Los prepolímeros requeridos se preparan usando una gama de composiciones y se proporcionan redes espesadas capaces de cumplir los objetivos de preimpregnado de CIPS comentados. Proporcionan la opción de funcionalización de olefina reactiva y aumento de tenacidad de las redes finales reticuladas de radicales libres para cumplir los requisitos mecánicos y de contracción en los productos finales de recubrimiento de superficie sólida.

Los poliisocianatos útiles en la presente divulgación incluyen: isocianatos alifáticos tales como: diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de metilendianilina hidrogenado, diisocianato de hexametileno (HMDI), trímero de HMDI; isocianatos aromáticos tales como diisocianato de difenilmetano (MDI) y diisocianato de tolueno (TDI).

Se pueden preparar poliuretanos con protección terminal de poliisocianato con prolongación de cadena útiles en la presente divulgación por medio de los siguientes métodos:

Los dioles con protección terminal de poliisocianato procedentes de poli(dioles de éter): incluyendo en este grupo los dioles procedentes de: óxido de etileno, óxido de propileno, tetrahidrofurano, o ampliación de los monómeros de diol tales como etilen glicol; poli(dioles de éster), incluyendo los poli(dioles de caprolactona). Todos los dioles se pueden convertir a poliuretanos con protección terminal de isocianato por medio del control de la estequiometría de diisocianato y diol para producir poliuretanos con protección terminal de isocianato. Se incluyen combinaciones de los dioles anteriores para producir poliuretanos mixtos con protección terminal de isocianato.

Se pueden preparar poliuretanos con protección terminal de hidroxilo con prolongación de cadena útiles en la presente divulgación por medio de los siguientes métodos:

Los poliuretanos con protección terminal de hidroxilo se pueden producir a partir de la reacción de dioles (procedentes de poli(dioles de éter) procedentes de polimerizaciones con apertura de anillo de óxido de etileno, óxido de propileno, tetrahidrofurano, o sus análogos con dioles simples tales como etilen glicol; poliésteres; poliesterificaciones con apertura de anillo de dioles que usan lactonas tales como γ -caprolactona) con diisocianatos por medio del control de la estequiometría del reaccionante para producir la protección terminal de hidroxilo. Se incluyen combinaciones de los dioles anteriores para producir poliuretanos mixtos con protección terminal de hidroxilo.

Posteriormente, se usan las combinaciones de poliuretanos con protección terminal de hidroxilo y protección terminal de isocianato con prolongación de cadena en combinación con ésteres y poliésteres con funcionalidad de olefina mono- y/o poli-activada (esta clase incluye funcionalidades de acrilato y metacrilato), cargas e iniciadores de polimerización para formar composiciones de pasta de preimpregnado de CIPS susceptibles de espesado para proporcionar maduración de pasta con catalizadores de uretano tales como dilaurato de dibutilestano (DBTDL).

Se preparan poliuretanos con protección terminal de tiol con prolongación de cadena útiles en la presente divulgación usando los siguientes métodos: Se puede formar un poliisocianato con prolongación de cadena con protección terminal de funcionalidad de politiol a partir de la reacción de dioles de poliuretano con protección terminal de isocianato con monómeros que contienen tiol tales como tris(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano usando al estequiometría diseñada para producir poliuretanos con protección terminal de tiol.

Las reacciones de los poliuretanos con protección terminal anteriores con oligómeros con protección terminal de isocianato se pueden usar en las pastas de preimpregnados de CIPS para producir redes espesantes con prolongación de cadena, formando enlaces de tiocarbamato durante la maduración de la pasta de CIPS.

El espesado de tiocarbamato de pueden lograr bajo catálisis apropiada, tal como el uso de DBTDL. Se puede controlar la Adición de Michael con anión de tiolato competitiva a los componentes de pasta de olefina activados por medio de la elección apropiada de las combinaciones de acrilato/metacrilato. La tasa lenta de adición de anión de tiolato a la funcionalidad de metacrilato evita la reticulación excesiva en la etapa de maduración de pasta y conserva aquellos constituyentes de olefina reactivos para la etapa de curado por radicales libres de la instalación de recubrimiento de preimpregnado de CIPS unido a sustrato.

Las reacciones de poliisocianato u oligómeros con protección terminal de poliisocianato con poliamidas o poliaminas

metioladas son útiles en la presente divulgación para proporcionar redes con prolongación de cadena y reticuladas de forma adicional durante la maduración de pasta de CIPS. Estas se pueden preparar usando los métodos siguientes:

5 Las funcionalidades reactivas útiles en la presente divulgación incluyen oligómeros que tienen hidroxilos de amida o amina metiolada procedentes de aminas formiladas, melamina, urea y amidas. Estos hidroxilos son reactivos con funcionalidades de isocianato para formar enlaces de N-metilen uretano apropiados para la prolongación de cadena de la resina de pasta de CIPS y la reticulación.

10 Los precursores de esta clase de oligómeros incluyen oligómeros superiores o difuncionales que tienen funcionalidad de amida o amina colgante o termina apropiada para la metiolación con el fin de generar hidroxilos. Los ejemplos incluyen sistemas de poliéter polimerizado aniónico que tienen términos de acrilamida apropiados para la metiolación para proporcionar dioles. Asimismo, los ejemplos incluyen melaminas metioladas parcialmente butiladas que tienen funcionalidad de hidroxilo > 2. Los miembros de oligómero de la presente clase son co-reactivos con los oligómeros con funcionalidad de isocianato terminal descritos anteriormente en la presente sección. Los
15 enlaces producidos son altamente polares, y tiene utilidad en la creación de dominios unidos a hidrógeno y cristalinos en el preimpregnado de CIPS maduro, lo cual resulta beneficioso para la manipulación y rendimiento de curado.

20 Los poliisocianatos o los oligómeros con protección terminal de poliisocianato reaccionan con polioles asistidos con amina para proporcionar un sistema espesante reactivo útil para la presente divulgación.

Los ejemplos de polioles asistidos por amina incluyen aminas hidroxietiladas o hidroxipropoxiladas para proporcionar polioles asistidos por amina. Dichas aminas activadas son las más útiles cuando el componente de amina se
25 convierte en una amina terciaria incapaz de generación de enlace de urea en la reacción con las funcionalidades de isocianato. Los ejemplos de polioles asistidos con amina incluyen el producto de reacción de etilendiamina y óxido de etileno para producir un tetraetanol de etilendiamina. Una segunda clase de poliol asistido con amina son aductos de Reacción de Mannich de formaldehído y dietanolamina con fenol para producir sustancias fenólicas con funcionalidad de dietanolbencilamina. La reacción del hidroxilo fenólico del presente sistema con carbonato de etileno produce un poliol apropiado para su uso en el espesado de etapa-B de resinas que requieren un
30 mantenimiento de los procesos de curado por radicales libre en su uso. Los polioles de estas clases son útiles en combinación con los poliisocianatos y polioles con terminación de isocianato identificados como útiles en el espesado de pasta de preimpregnado de CIPS para proporcionar la formación de una red de reticulación. Las formulaciones espesantes de pasta que contienen estos materiales deberían también contener agentes de neutralización de agua y alquilortoformiato u oxazolidina para evitar la formación de dióxido de carbono en las
35 composiciones de preimpregnado maduras.

Los aductos de funcionalidades de metileno reactivas con β -dicarbonilo mono y polifuncionales con poliisocianatos, u oligómeros con protección terminal de isocianato son útiles en la presente divulgación. Esta reacción forma enlaces de aducto de mono y dicarbamida apropiados para la prolongación de cadena de resina y la reticulación.

40 Los ejemplos incluyen la reacción de ésteres de alquilacetoacetato o poli(acetoacetatos funcionales) con poliisocianatos u oligómeros con protección terminal de poliisocianato para producir enlaces de mono o dicarbamida. Para los sistemas de pasta de CIPS que anticipan el uso de un curado final por radicales libres, resulta deseable emplear niveles de monómeros de metacrilato o sus oligómeros polifuncionales. Estos materiales son capaces de
45 experimentar termo- o foto-curado por radicales libres, pero son menos reactivos en el acoplamiento de metileno reactivo-Adición de Michael. Los preimpregnados de CIPS producidos usando este concepto pueden usar agentes de neutralización de agua tales como una oxazolidina o alquilortoformiato para evitar la formación inducida de dióxido de carbono en sus composiciones maduras.

50 Los aductos de oligómeros y monómeros con funcionalidad epoxi con poliisocianatos u oligómeros con protección terminal de poliisocianato pueden formar enlaces de oxazolidona apropiados para la prolongación de cadena de resina y la reticulación. Estos sistemas tienen utilidad en la presente divulgación como agentes espesantes de pasta de CIPS.

55 Los poliisocianatos útiles en la presente divulgación incluyen isocianatos alifáticos tales como: diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de metilendianilina hidrogenado, diisocianato de hexametileno (HMDI), trímero de HMDI; isocianatos aromáticos tales como diisocianato de difenilmetano (MDI) y diisocianato de tolueno (TDI).

60 Oligómeros con protección de poliisocianato útiles en la presente divulgación incluyen los listados previamente como agentes espesantes reactivos de CIPS.

Los epoxis con funcionalidad di y superior útiles en la presente divulgación incluyen epoxis con base fenólica aromática tales como EPONTM 828 y sus versiones de bisfenol-A ampliadas producidas por medio de catálisis de imidazol. Los epoxis con funcionalidad di y superior alifáticos proporcionan ventajas en su estabilidad mejorada
65 frente a UV, su rendimiento de color de resina durante el uso y la compatibilidad mejorada con otras resinas reactivas de proceso por radicales libres usadas en la etapa de curado del preimpregnado de CIPS. Esta clase

incluye las versiones glicidiladas de dioles tales como bisfenol A hidrogenado, 1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2'-dimetil-1,3-propanodiol y trioles tales como 1,1,1-trimetilolpropano.

Un catalizador efectivo para facilitar la reacción de isocianato-epoxi para formar enlaces de oxazolidona procede de la Reacción de Mannich de una dialquilamina, formaldehído y fenol para producir una sustancia fenólica con funcionalidad de amina dialquibencílica. Si fue necesario, estos catalizadores se pueden modificar por medio de acetilación o alcoxilación para proteger la funcionalidad fenólica con el fin de enmascarar la inhibición del proceso de radicales libres con el fin de que se pueden usar en la maduración de la pasta de CIPS sin que se produzca afección alguna al curado final por radicales libres del preimpregnado.

Los catalizadores de uretano incluyen catalizadores de bases de Lewis tales como aminas terciarias que incluyen 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, 1,8-diazabicyclo[5.3.0]undec-7-eno (DBU), dimetilpiperazina, pentametildipropilentriamina y bis(dimetilaminoetil)éter; y catalizadores de ácido de Lewis tales como DBTDL, dibutilbis(lauril)tiostannato, dibutilestaño(isooctilmercapto acetato) y dibutilestaño(isooctilmaleato).

Otros Espesantes

Los compuestos de metileno reactivos difuncionales tales como diacetoacetato de bisfenol A pueden reaccionar con compuestos de poliepóxido para proporcionar prepolímeros que tienen reactividad de reticulación residual. Esta capacidad procede de los protones de metileno reactivos residuales susceptibles de abstracción catalítica para generar nucleófilos, que pueden reaccionar con olefinas residuales. Por lo tanto, los epóxidos y los compuestos de metileno reactivo pueden reaccionar para producir estructuras con prolongación de cadena. Estas estructuras pueden añadirse posteriormente al componente de olefina reactiva para inducir espesado por medio de un proceso de Adición de Michael. Los catalizadores útiles para favorecer la adición de metileno reactivo a epoxis incluyen haluros de tetraalquilamonio y sus combinaciones con fosfinas de alquilo o arilo.

Espesado por Adición de Michael reivindicado en la invención

Otro tipo de espesante reactivo comprende el uso de la reacción entre ésteres funcionales de β -dicarbonilo y/o poliésteres como los basados en acetoacetatos con olefinas activadas tales como las basadas en poliésteres con funcionalidad acrílica. Los ésteres con funcionalidad de β -dicarbonilo de la presente divulgación contienen grupos de metileno reactivos que se pueden convertir en especies aniónicas reactivas por medio de los catalizadores seleccionados, y se denominan en lo sucesivo agentes espesantes de metileno reactivo. Las pastas que contienen estos agentes espesantes generan preimpregnados espesados de forma reactiva que pueden lograr baja aptitud de deformación, flexibilidades deseadas y alta foto-reactividad (por medio de una estructura de polímero de pasta madura y la presencia de protones de metileno reactivos susceptibles de abstracción) que son objetivos clave de la presente divulgación.

Esta tecnología de espesante se basa en composiciones poliméricas que logran una rápida prolongación de cadena y desarrollo de reticulación en un tiempo de proceso continuo para crear una lámina de preimpregnado de recubrimiento de superficie sólida para revestir el laminado decorativo existente o conjuntos de tablero de aglomerado habituales para crear partes superiores de encimeras de superficie sólida que cumplen los objetivos comentados de rendimiento comercial. Esta química espesante está basada en variaciones de la reacción de Adición de Michael en la que una parte del monómero reactivo de pasta y los componentes poliméricos insaturados reactivos se hacen reaccionar con el agente espesante de metileno reactivo.

Estos aductos son composiciones de prepolímero nuevas y únicas capaces de proporcionar la maduración de pasta de preimpregnado y el rendimiento de curado transversal. Esta tecnología puede proporcionar preimpregnados de pasta maduros en una base continua. Las funcionalidades espesantes de metileno reactivo pueden estar presentes en el oligómero espesante reactivo como parte de una cadena, o cadena lateral o grupos colgantes terminales. Sin pretender quedar vinculados a teoría alguna, se piensa que el espesante del prepolímero avanza hacia la formación de aductos que son inicialmente estructuras con forma de peine, estrella o con prolongación de cadena, dependiendo de la estructura de prepolímero espesante. El rendimiento de foto-curado y mecánico del preimpregnado final se puede ajustar variando los tipos y la relación de los componentes poliméricos espesantes.

En la presente divulgación la expresión reacción de adición de Michael hace referencia a la reacción entre una funcionalidad de metileno reactiva (Donante de Michael) y un doble enlace de olefina activado (Aceptor de Michael) que tiene como resultado la formación de un enlace sencillo entre los reaccionantes y la pérdida de un doble enlace del aceptor. Dichos enlaces son más reactivos ya que el segundo hidrógeno de metileno del metileno reactivo de formación de enlace también se puede retirar para crear un nuevo carbanión de Donante de Michael capaz de reaccionar con un segundo Aceptor de Michael. Por lo tanto, los metilenos son difuncionales con respecto a la capacidad de formación de carbanión de Donante de Michael. Existe una diferencia entre las velocidades de reacción del primer y segundo hidrógenos de metileno que han reaccionado. En general, la reacción del primer hidrógeno tiene lugar a una velocidad más elevada que la reacción del segundo hidrógeno debido al impedimento estérico y otros factores. Esta propiedad permite la reacción de los acetoacetatos difuncionales con acrilatos difuncionales y de funcionalidad superior para crear prepolímeros con prolongación de cadena que son capaces de

formar preimpregnados de CIPS tenaces y flexibles.

Específicos de la presente divulgación son los monómeros, oligómeros o polímeros que tienen constituyentes que contienen grupos de metileno activados susceptibles de conversión hasta nucleófilos de carbanión de Donante de Michael tras reacción con catalizadores de base apropiados. Los ejemplos no limitantes de los Donantes y Aceptores de Michael se listan en la patente de Estados Unidos N.º 5.945.489.

Los ejemplos de Donantes de Michael de la presente divulgación pueden incluir ésteres con funcionalidad de β -dicarbonilo y poliésteres que contienen funcionalidades malónica y/o acetoacética entre otras. Los agentes espesantes reactivos de Michael monoméricos basados en funcionalidad de acetoacetato pueden contener un grupo acetoacetato individual, como se ilustra por medio de sus ésteres metílico, etílico, n-butílico y t-butílico. Estos sistemas contienen dos hidrógenos de metileno reactivos y, por tanto, son susceptibles de unión a moléculas de aceptor de Michael.

Los compuestos de β -dicarbonilo apropiados, incluyendo β -dicetonas, β -ceto ésteres y malonatos, que son útiles para la preparación de los oligómeros y polímeros usados como agentes espesantes reactivos de Michael son por ejemplo pentano-2,4-diona, hexano-2,4-diona, heptano-2,4-diona, 1-metoxi-2,4-pentanodiona, 1-fenil-1,3-butanodiona, 1,3-difenil-1,3-propanodiona, éster metílico de ácido benzoilacético, éster etílico ácido benzoilacético, éster butílico de ácido benzoilacético, éster etílico de ácido propionilacético, éster butílico de ácido propionilacético, éster metílico de ácido butirilacético, éster metílico de ácido acetoacético, éster etílico de ácido acetoacético, éster isopropílico de ácido acetoacético, éster butílico de ácido acetoacético, éster t-butílico de ácido acetoacético, éster (2-metoxietílico) de ácido acetoacético, éster (2-etilhexílico) de ácido acetoacético, éster laurílico de ácido acetoacético, acrilato de 2-acetoacetoxietilo, metacrilato de 2-acetoacetoxietilo, éster bencilico de ácido acetoacético, diacetoacetato de 1,4-butanodiol, diacetoacetato de 1,6-hexanodiol, diacetoacetato de neopentil glicol, diacetoacetato de 2-etil-2-butil-1,3-propanodiol, diacetoacetato de ciclohexanodimetanol, diacetoacetato de bisfenol A etoxilado, triacetoacetato de trimetilolpropano, triacetoacetato de glicerol, triacetoacetato de pentaeritritol, tetraacetoacetato de pentaeritritol, tetracetoacetato de ditrimetilolpropano, hexaacetoacetato de dipentaeritritol, oligómeros que contienen el grupo acetoacetato y polímeros obtenidos por medio de transesterificación de ésteres etílicos o t-butílicos de ácido acetoacético con polioles oligoméricos o poliméricos, y oligómeros y polímeros que contienen grupos de acetoacetato obtenidos por medio de copolimerización de metacrilato de 2-acetoacetoxietilo, éster dimetílico de ácido malónico, éster dietílico de ácido malónico, éster dipropílico de ácido malónico, éster diisopropílico de ácido malónico, éster dibutílico de ácido malónico, éster di(2-etilhexílico) de ácido malónico, éster dilaurílico de ácido malónico, oligómeros y polímeros obtenidos por medio de dioles y malonatos de dialquilo. Son particularmente apropiados los diacetoacetatos poliméricos que se hayan producido por medio de transesterificación de dioles de poliéster insaturados con acetoacetato de etilo o t-butilo. Estas incluyen:

1. Oligómeros con funcionalidad de di(etilmalonato) o diacetoacetato producidos por medio de transesterificación entre ésteres de acetoacetato o malonato con:

- a. Poli(dioles de éster) producidos a partir de poliesterificación de diácidos aromáticos o alifáticos con dioles, dioles de éter y poli(dioles de éter).
- b. Poli(dioles de éter).
- c. Dioles cristalinos tales como bisfenol A hidrogenado.
- d. Poli(dioles de éster) insaturados con protección terminal de ciclopentadieno.
- e. Dioles de bisfenol A alcoxilados.
- f. Poli(dioles de caprolactona).

2. Polietilmalonatos o poli(acetoacetatos) funcionales superiores producidos a partir de polioles con funcionalidad superior de las clases descritas con anterioridad.

3. Poli(ésteres de malonato) producidos por medio de transesterificación de dietilmalonato con dioles.

Para la presente divulgación, se han identificado dos tipos de agentes espesantes de Michael oligoméricos como los más típicos.

Los poliésteres espesantes de Donante de Michael de Tipo I contienen ésteres con funcionalidad de β -dicarbonilo de mitad de cadena que son grupos de metileno de Donante de Michael activados capaces de experimentar reacciones de Adición de Michael con moléculas de Aceptor de Michael multifuncionales para lograr el espesado de la pasta. Los oligómeros de ejemplo típicos de la presente clase se proporcionan a continuación:

- 1.1878-1: Resina espesante de Michael de Tipo I formada por medio de reacción de 5 moles de malonato de dietilo con 2 moles de dietilen glicol y 2 moles de dipropilen glicol por medio de intercambio de éster.
- 2.1878-3: Resina espesante de Michael de Tipo 1 formada por medio de reacción de 3 moles de malonato de dietilo y un mol de ácido fumárico con 3 moles de dietilen glicol.

Estos materiales de Tipo I proporcionan un espesado rápido bajo catálisis de base en presencia de aceptores polifuncionales tales como TMPTA y poliésteres insaturados. Los poliésteres espesantes de Tipo I se pueden

preparar con grupos de fumarato (ejemplo 1878-3 anterior). Estas resinas son auto-reactivas y exhiben velocidades de espesado rápidas.

5 Los polímeros espesantes de Donante de Michael de Tipo II están basados en poli(dioles de éster) o polioles que presentan protección con funcionalidades de acetoacetato. A modo de ejemplo, los grupos terminales de acetoacetato del poliéster inicialmente reaccionan con el monómero de poliacrilato para crear grupos terminales colgantes de acrilato. A medida que transcurre el espesado, algunas funcionalidades de acrilato unido son atacadas por restos de acetoacetato unidos a otras cadenas que portan acetoacetato. Este proceso une dos cadenas juntas lo cual conduce a una prolongación de cadena que genera viscosidad. En un proceso paralelo, los hidrógenos reactivos intercatenarios restantes presentes en los enlaces del prepolímero con prolongación de cadena se activan y reaccionan con Aceptores de Michael accesibles para facilitar de manera adicional la reticulación o la unión de cadena lateral del monómero funcional de poliacrilato. Se piensa que los prepolímeros desarrollados de este modo tienen niveles elevados de prolongación de cadena y niveles elevados de funcionalidades de acrilato de grupo lateral que pueden proporcionar reticulación durante el curado del preimpregnado. Se piensa que este último proceso es la clave para lograr la generación de módulo necesario para el desarrollo de dureza superficial elevada (Dureza de Barcol) en el material compuesto curado in situ resultante.

20 Los componentes de sistemas de Tipo I tienden a proporcionar la reticulación deseada para proporcionar preimpregnados maduros con estabilidad dimensional, incluyendo resistencia a la impresión y una capacidad de plegado en diámetro pequeña, mientras que los componentes de sistema de Tipo II proporcionan tenacidad debido a sus capacidades de prolongación de cadena.

25 Los oligómeros espesantes de Donante de Michael de Tipo II adicionales que tienen funcionalidades de β -dicarbonilo mayor de dos incluyen: tris(acetoacetato) de propan-1,1,1-trimetilo (AATMP) de Lonza, Inc.

30 Los **polímeros espesantes de Donante de Michael** incluyen polímeros de adición por radicales libres que se piensa que tienen funcionalidad de β -dicarbonilo colgante de cadena latera. Dichos sistemas proporcionan tenacidad, flexibilidad y capacidad de interceptar las fisuras al preimpregnado de CIPS, lo que permite la unión de los recubrimientos del preimpregnado sobre curvaturas de radio pequeño. Un ejemplo de este tipo de acrilato funcionalizado es la resina experimental, 7401-172: Se produjo la resina por medio de polimerización de radicales libres de una mezcla de acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-acetoacetoxietilo formulada con una relación de porcentaje en peso de 95/5. Se diluyó el polímero resultante por medio de adición de un 20 por ciento en peso de diacrilato de 1,6-hexanodiol. Esta resina de agente espesante se usó de la manera más eficaz cuando se sometió a prolongación de cadena por medio de reacción con otros aceptores y donantes de Michael flexibles antes de la mezcla y reacción con el resto de la pasta de preimpregnado de CIPS.

40 Se han identificado subclase de agentes espesantes de Michael de Tipo II que generan las propiedades de preimpregnado de CIPS deseadas en cuanto a rendimiento. Estas incluyen: espesantes cristalinos de Tipo II: Esta clase se ejemplifica por medio de diacetoacetato de bisfenol A hidrogenado. Las reacciones espesantes de pasta que contiene este agente pueden producir preimpregnados que tienen la rigidez deseada para el procesado durante la instalación, pero suficiente flexibilidad para permitir el plegado conformacional sobre las curvaturas de sustrato. Los preimpregnados que contienen este agente también se pueden producir para instalaciones de elevada calidad superficial que requieren un acabado mínimo. Asimismo, los sistemas de preimpregnados que contienen este agente exhiben una contracción mínima durante el curado como resultado de la microestructura de polímero de pasta madura y los curados rápidos a elevados valores de Dureza de Barcol. Estas ventajas de comportamiento parece que se deben a la estructura conformacional y la pureza del componente estructura de bisfenol A hidrogenado del presente espesante. En la pasta madura, las interacciones polares y no ligadas entre los constituyentes de bisfenol A hidrogenado proporcionan un módulo para proporcionar la rigidez, pero la debilidad de interacción permite rendimiento con mínima fuerza. Los efectos de tasa de curado y contracción deseables también tienen base en la microestructura casi final del preimpregnado. Otros dioles cristalinos útiles en el presente enfoque incluyen: 1,4-dimetilolbenceno, neopentil glicol y 1,4-ciclohexanodiol.

55 Una segunda clase de agentes espesantes de donante de Michael de Tipo II sirve como agentes de flexibilización para mejorar la aptitud de conformación de curvatura del preimpregnado y la tenacidad. Los ejemplos de esto pueden basarse en poli(dioles de éster), poli(dioles de éter) y poli(dioles de uretano) y otros sistemas con prolongación de cadena. Los agentes de flexibilización de Tipo II incluyen: agentes espesantes de donante de Michael de Tipo II flexibles de poliéster: Esta clase se ejemplifica por medio de las siguientes composiciones de oligómero:

60 1,1848-10: La resina espesante de Michael se forma haciendo reaccionar 4 moles de dietilen glicol con 3 moles de anhídrido ftálico para producir un poli(diols de éster) que posteriormente se hace reaccionar con 2 moles de acetoacetato de etilo por medio de intercambio de éster.
2,1878-12: Se forma haciendo reaccionar 1,5 moles de diol de bisfenol A propoxilado de hidroxilo con 2 moles de acetoacetato de etilo por medio de intercambio de éster.
65 3,1878-14: Se formó haciendo reaccionar 4 moles de dietilen glicol con 3 moles de anhídrido maleico para producir un poli(diols de éster). Reacción del diol con ciclopentadieno para producir un poliéster nádico y reacción

del poliéster con 2 moles de acetoacetato de etilo por medio de intercambio de éster.

4,7418-12: Se forma por medio de reacción de poli(di-ol de caprolactona) (PM 1000 Tone 2221 (Dow)) con dos moles de acetoacetato de t-butilo por medio de intercambio de éster.

5 Agentes espesantes de donante de Michael de Tipo II flexibles de poliéter: Esta clase se ejemplifica por medio de las siguientes composiciones de oligómero:

1.7418-1: Se forma por medio de reacción de poli(di-ol de éter de óxido de propileno) (PM 1000 Poly G 55-112 (Arch Chemicals)) con dos moles de acetoacetato de t-butilo.

10 2,7418-121: Se forma por medio de reacción de poli(di-ol de propileno glicol) (PM 425 Arcol Polyol PPG 425) con dos moles de acetoacetato de t-butilo.

Agentes espesantes de donante de Michael de Tipo II flexibles de poliuretano: Esta clase usa una gama diversa de poli(dioles de uretano) que se pueden preparar a partir de diisocianatos y dioles disponibles. Se prefieren los poli(dioles de uretano) preparados a partir de diisocianatos alifáticos, tales como diisocianato de isoforona (IPDI) y diisocianato de difenilmetano hidrogenado (HMDI). Los diisocianatos aromáticos son una opción para su uso para agentes espesantes flexibles de uretano para preimpregnados basados en cargas de color amarillo o carbón vegetal.

Los dioles útiles para la preparación de donantes de Tipo II incluyen: poli(dioles de éster) basados en condensaciones de diácido-di-ol así como también poli(dioles de éster) basados en prolongaciones de diol usando caprolactona, poli(dioles de éter) (poli(dioles de óxido de alquileno) basados en prolongaciones de diol usando óxido de propileno, óxido de etileno) y sus sistemas mixtos; poli(polioles de éter) basados en prolongaciones de diol usando polimerización con apertura de anillo de tetrahidrofurano; dioles cristalinos del tipo descrito con anterioridad. Los dioles de uretano descritos anteriormente se pueden hacer reaccionar con acetoacetato de t-butilo para producir los sistemas de donante de Michael de Tipo II deseados. Debe apreciarse que todos los grupos de isocianato libres se deben extinguir antes del intercambio de éster de acetoacetato ya que el catalizador de dilaurato de dibutilestano residual y los grupos isocianato tienen como resultado el espesado del producto y la formación de gel a través de la reacción de isocianato de Donante de Michael.

30 Aceptores de Michael Monofuncionales - Se incluyen en este grupo los acrilatos de alquilo que tienen grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, t-butilo, etilhexilo, isobornilo y similares. Estos materiales se pueden añadir en cualquier momento en la formación de la pasta, o los períodos de maduración y como diluyentes reactivos para contribuir al procesado y como reaccionantes móviles para facilitar el proceso de maduración de la pasta de preimpregnado reactivo o la conversión final del preimpregnado por radicales libres hasta el recubrimiento de superficie sólida. Esta clase de Aceptor de Michael también modera los procesos de reticulación y prolongación de cadena en el proceso espesante de la pasta actuando como agentes de protección.

Los ésteres de metacrilato mono- y poli-funcionales que tienen los mismos constituyentes que los acrilatos comentados de la presente divulgación experimentan Adición de Michael a velocidades más lentas y pueden tener una tasa más elevada de supervivencia en la etapa de espesado de la pasta, pero mantienen los beneficios comentados hasta la etapa final de curado.

Una segunda clase de Aceptor de Michael monomérico son los fumaratos de alquilo. Estos pueden ser ésteres de alquilo simple, o pueden ser análogos disustituidos de ácidos carboxílicos insaturados, tales como ácido fumárico, usando malonato de dietilo o diacetoacetato.

45 Aceptores de Michael polifuncionales basados en acrilatos di-funcionales o con funcionalidad superior oligoméricos: Por supuesto, estos oligómeros y polímeros a comentar pueden servir como el material reactivo en el componente polimerizable. En esta clase se engloban:

50 Acrilatos de alquilo difuncionales: Este grupo incluye derivados funcionales de acrilato basados en combinaciones de diol alifático C-1 a C-15 primario, secundario y terciario. Los miembros de esta incluyen: diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de 2-metil-1,3-propanodiol, diacrilato de 2,2'-dimetil-1,3-propano y similares.

Diacrilatos cristalinos: Esta clase incluye diacrilatos procedentes de dioles cristalinos. Esta clase se ejemplifica por medio de diacrilato de bisfenol A hidrogenado. Las reacciones espesantes de pasta que contiene este agente pueden producir preimpregnados que tienen la rigidez deseada para el procesado durante la instalación, pero suficiente flexibilidad para permitir el plegado conformacional sobre las curvaturas de sustrato. Los preimpregnados que contienen este agente también se pueden producir para instalaciones de elevada calidad superficial que requieren un acabado mínimo. Asimismo, los sistemas que contienen este agente exhiben una contracción mínima durante el curado como resultado de la microestructura de polímero de pasta madura y las tasas de curado rápidas hasta valores elevados de Dureza de Barcol. Estas ventajas de comportamiento parece que se deben a la estructura conformacional y la pureza del componente estructura de bisfenol A hidrogenado del presente espesante. En la pasta madura, las interacciones polares y no ligadas entre los constituyentes de bisfenol A proporcionan un módulo para proporcionar la rigidez, pero la debilidad de las interacciones intermoleculares permite un rendimiento con mínima fuerza. Los efectos de tasa de curado y contracción deseables también tienen base en la microestructura casi final del preimpregnado. Otros dioles cristalinos útiles en el presente enfoque incluyen: prolongaciones de caprolactona de bisfenol A hidrogenado, derivados con funcionalidad de aralquilo hidrogenado de bisfenol A tales

como los producidos a partir de estireno y sustituciones de alquilestireno, 2,6-naftalendiol hidrogenado, 1,4-dimetilolbenceno, neopentil glicol, 1,4-ciclohexano diol y dioles procedentes de dicitropentadieno, bisfenol A alcoxilado, vinilésteres acrílicos, aductos de diisocianato con 2-hidroxiethylacrilato (estequiometría 1:2) y aductos de diisocianato con 2-hidroxiethylacrilato (estequiometría 1:1) que reaccionan de forma adicional con dioles cristalinos.

5

Diacrilatos flexibles: Este grupo incluye diacrilatos de uretano, poli(diacrilatos de éster) y poli(diacrilatos de éter).

10 Diacrilatos de uretano flexibles: Esta clase usa la gama diversa de precursores de poliuretano que incluyen poliisocianatos, dioles y acrilatos con funcionalidad de monohidroxilo. Los poliuretanos útiles para la preparación de diacrilatos de uretano flexibles incluyen diisocianatos alifáticos tales como diisocianato de isoforona (IPDI) y diisocianato de difenilmetano hidrogenado (HMDI). Los diisocianatos aromáticos son una opción para su uso en agentes espesantes flexibles de uretano para preimpregnados basados en ciertas cargas coloreadas capaces de enmascarar o complementar el ligero amarilleo observado con el uso de diisocianato aromático. Los dioles útiles para la preparación de diacrilatos de uretano flexibles incluyen poli(dioles de éster) basados en condensaciones de diácido-diol así como también poli(dioles de éster) basados en prolongaciones de diol usando caprolactona, poli(dioles de éter) que incluyen poli(dioles de óxido de alquileno) basados en prolongaciones de diol preparados usando óxido de propileno, óxido de etileno y sus sistemas mixtos; poli(polioles de éter) basados en prolongaciones de diol usando polimerización con apertura de anillo de tetrahydrofurano; dioles cristalinos del tipo descrito con anterioridad. Estos dioles se pueden hacer reaccionar con diisocianatos en estequiometrías equilibradas para proporcionar bien isocianato o poliuretanos terminales de hidroxilo. Los sistemas de poliuretano terminales de hidroxilo se pueden acilar usando esterificación directa con ácido acrílico, por medio de transesterificación con monoésteres acrílicos, incluyendo acrilato de t-butilo o anhídrido acrílico. Los poliuretanos terminales de isocianato se pueden hacer reaccionar con acrilatos mono-funcionales (2-hidroxiethylacrilato) en una etapa de pos reacción para lograr protección acrílica.

25

Poli(diacrilatos de éster) flexibles: Esta clase se basa en dioles preparados a partir de condensaciones de diácido-diol o por medio de transesterificación de diésterdiol así como también a partir de poli(dioles de éster) basados en prolongaciones de diol usando caprolactona. Estos sistemas pueden sustituirse con acrilatos por medio de reacción de sus grupos hidroxilo con anhídrido acrílico, por medio de transesterificación usando acrilatos activados tales como acrilato de t-butilo o por medio de reacción con cloruro de acrilóilo. Los diacrilatos de este tipo se pueden usar para formar preimpregnados de CIPS tenaces, y flexibles.

30

Poli(diacrilatos de éter) flexibles: Esta clase se basa en poli(dioles de éter) preparados por medio de prolongaciones de diol usando óxidos de alquileno o a partir de poli(dioles de tetrahydrofurano). Estos pueden presentar sustitución de acrilato por medio de esterificación directa usando ácido acrílico, cloruro de acrilóilo o anhídrido acrílico o por medio de transesterificación de éteres acrílico de metilo, etilo o t-butilo. Un miembro de esta clase es SR610, poli(diacrilato de etilen glicol), producido por Sartomer Company, Inc.

35

40 Acrilatos trifuncionales y de funcionalidad superior: Esta clase se basa en polioles con forma de estrella tales como trimetilolpropano, pentaeritritol y trioles lineales tales como glicerina. Estos acrilatos son la clave para mantener una elevada concentración de olefina reactiva en el preimpregnado maduro, que es la clave para la velocidad de curado por medio de radicales libres y la dureza basada en la densidad de reticulación final del material compuesto y la resistencia de curado.

40

45 Acrilatos cristalinos trifuncionales y de funcionalidad superior: Esta clase de Aceptor de Michael se basa en monómeros cristalinos que producen generación de módulo en los preimpregnados de pasta de CIPS maduros, pero proporcionan flexibilidad latente bajo tensión sin fallo. Los miembros de esta incluyen Sartomer 368, triacrilato de isocianurato de tris(2-hidroxi etilo) de Sartomer Company, Inc. y acrilatos polifuncionales de metilolmelamina.

45

50 Poliésteres insaturados: Esta clase de Aceptor de Michael se basa en poliésteres insaturados procedentes de combinaciones de diácidos insaturados o sus anhídridos (tales como ácido fumárico y anhídrido maleico), diácidos alifáticos o aromáticos o sus anhídridos, y una gama de dioles que incluyen etilen glicol, propilen glicol, dietilen glicol, dipropilen glicol, neopentil glicol, 2-metil-1,3,propanodiol, 1,3-propanodiol y otros dioles. Los poliésteres insaturados útiles en la presente divulgación están diseñados por medio del control de la estequiometría para proporcionar poliésteres con bajo número de carboxilo. Esto es necesario con el fin de minimizar el uso de niveles elevados de catalizador básico, que pueden afectar a las propiedades finales del material compuesto. El contenido residual de carboxilo puede controlarse de forma adicional por medio del uso de reaccionantes tales como dialquil o diarilcarbodiimidas o por medio de otros agentes reactivos de carboxilo. La reactividad de los poliésteres insaturados se puede modular por medio de reducción parcial de los niveles de insaturación por medio de reacción del poliéster con ciclopentadieno.

50

55

60

Sistemas de Catalizador de Michael.

Los catalizadores para la Reacción de Michael incluyen aquellos capaces de convertir metileno reactivos en nucleófilos capaces de formar enlaces con las olefinas activadas. Este grupo incluye uno o la combinación de varios de:

65

1. Metal del grupo I y II: (1) hidróxidos, (2) hidruros, (3) carbonatos, (4) alcóxidos o fenóxidos, (5) amidas, tales como las producidas por medio de reacción con amoniaco, aminas o amidas, (6) sales que contiene aniones de compuestos de metileno reactivos tales como los procedentes de metilenos α hasta grupos de retirada de electrones (incluyendo: nitrilo, sulfonato, sulfóxido, sulfato, sulfona, nitro, carboxilo, (tri-, di- y mono-)halocarbono, carbonilo, etc.

2. Bases orgánicas fuertes: (1) aminas, (2) amidinas y sus sales (tales como DBU y octanoato o formiato de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno), (3) guanidinas, (4) hidróxidos de amonio, alquilamonio, arilamonio o alquilarilamonio, (5) fluoruros de amonio, alquilamonio, arilamonio o alquilarilamonio, (6) alcóxidos de amonio, (5) alquilamonio, arilamonio o alquilarilmonio, (7) fenóxidos de amonio, alquilamonio arilamonio o alquilarilmonio, (8) fosfinas con sustitución de alquilo, arilo o alquilarilo.

3. Sistema de catalizador formado por sal cuaternaria y un resto epoxi (tal como metacrilato de glicidilo, éter triglicídico de trimetilolpropano, éter diglicídico de bisfenol A y similares). Las sales cuaternarias incluyen: (1) haluros de alquilamonio o alquilarilamonio, (2) haluros de fosfonio, (3) acetatos de fosfonio, (4) fluoroborato de amonio, fosfonio o sulfonio.

La catálisis de Reacción de Michael en las aplicaciones de pasta de CIPS es diferente de la reacciones sin carga. Los catalizadores tales como hidróxido de sodio acuoso, en algunos casos, fallan a la hora de iniciar la reacción. Por el contrario, las mismas resinas muestran velocidades de reacción rápidas en presencia de cargas tales como ATH. Sin pretender quedar vinculados a teoría alguna, se puede especular con que el catalizador acuoso queda encapsulado en una segunda fase y por tanto inhabilitado para tomar parte en la catálisis de reacción deseado. Cuando se usa la carga apropiada, sirve como dispersante de catalizador y agente de transferencia que permite la formación de aniones de donante de Michael reactivos a partir de los componentes de la mezcla que contienen metileno reactivo. Este fenómeno da lugar a disoluciones puras acuosas y alcohólicas de sales altamente polares que se vuelven efectivas en la reacción espesante de pasta deseada.

Los sistemas de preimpregnado de curado in situ resultan por sí mismos apropiados para la modificación efectiva con otros aditivos capaces de conferir patrones decorativos deseados que simulan granito y otros materiales decorativos para superficies sólidos de origen natural. Estos aditivos ofrecen variaciones de dominio basadas en el tamaño, forma, color, translucidez y orientación. Los materiales de aditivos pueden ser estructuras de placa cristalinas, tales como mica, minerales amorfos tales como escamas de vidrio, o cualquier gama de minerales molidos incluyendo granito o cuarzo. Los minerales sintéticos y naturales y los vidrios se encuentran disponibles en varios colores conferidos por las impurezas a nivel de traza o por medio de deposiciones de color superficiales de monocapa y capa fina o agentes que producen reflectancia. De manera similar, los materiales de escama poliméricos se encuentran disponibles con modificación de pigmento o colorante para lograr los efectos de color deseados y/o la reflectividad a partir de la deposición del metal y similares. Estos aditivos también se pueden producir a partir de cargas unidas a un polímero que pueden ser variaciones de los aditivos de base mineral y polimérica descrito con anterioridad.

Además de los componentes litados anteriormente, las composiciones aptas para foto-curado y termoestables usadas en la presente memoria pueden contener componentes usados normalmente en las resinas termoestables incluyendo fibras, biocidas, agentes que confieren tenacidad, plastificantes, pigmentos, agente humectantes y similares.

Composición para formación del preimpregnado que comprende;

1. una resina o prepolímero termoestable,
 2. un material reactivo,
 3. un foto-iniciador activado con luz visible, un peróxido o mezclas de los mismos,
 4. una carga,
 5. un mejorador de la tasa de curado,
 6. un agente espesante reactivo,
- opcionalmente agentes de prolongación de la vida útil.

Típicamente, las cantidades de los diversos componentes de las composiciones a partir de las cuales se obtienen los preimpregnados son los siguientes, en los que los intervalos se proporcionan en porcentaje en peso de la composición total:

- A. El componente polimerizable es típicamente de aproximadamente 15 a aproximadamente 55 por ciento y más típicamente de aproximadamente 25 a aproximadamente 45 por ciento;
- B. La carga es típicamente de aproximadamente 45 a aproximadamente 85 por ciento y más típicamente de aproximadamente 50 a aproximadamente 75 por ciento; y
- C. El componente de aditivo es típicamente de aproximadamente 0,2 a 3 por ciento y más típicamente de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 2 por ciento.

Para el preimpregnado de CIPS reticulado que contiene un espesante reactivo, el componente polimerizable A comprende los siguientes componentes y cantidades:

1. un material reactivo típicamente en cantidades de aproximadamente 30 a aproximadamente 90, más típicamente de aproximadamente 40 a aproximadamente 85 por ciento; y
2. un agente espesante reactivo típicamente en cantidades de aproximadamente 10 a aproximadamente 70 por ciento, y más típicamente de aproximadamente 15 a aproximadamente 60 por ciento.

5 Por favor téngase en cuenta que en algunas realizaciones un componente, por ejemplo uno que contenga un componente de olefina activa, puede actuar por un lado como agente espesante que participa en la etapa de espesado y por otra, como agente de curado en la etapa final de curado por reticulación. Asimismo, por favor téngase presente que los termoplásticos tales como poli metilmetacrilato no participan en la etapa final de curado por

10 reticulación pero se pueden emplear en las composiciones.

Los intervalos más típicos de los componentes en el componentes polimerizables pueden diferir dependiendo del tipo particular de agente espesante reactivo.

15 Por ejemplo, para un preimpregnado de CIPS que contiene un espesante de Michael reactivo y opcionalmente un polímero termoplástico reactivo, el componente polimerizable A comprende los siguientes componentes y cantidades:

1. un componente de resina termoplástica reactiva opcional típicamente en cantidades de aproximadamente 0 a aproximadamente 70 por ciento, y más típicamente de 0 a aproximadamente 60 por ciento.
- 20 2. un material reactivo típicamente en cantidades de aproximadamente 20 a aproximadamente 90, más típicamente de aproximadamente 30 a aproximadamente 80 por ciento; y
3. un agente espesante reactivo típicamente en cantidades de aproximadamente 5 a aproximadamente 70 por ciento, y más típicamente de aproximadamente 5 a aproximadamente 60 por ciento.

25 Un ejemplo típico se muestra en la tabla siguiente:

7428-71-1				
n.º	Componente	g	%	Descripción
1	1878-4	2,00	4,47	Donante de Michael
2	TMPTA	6,00	13,40	Aceptor de Michael
3	NaOH 40 %	0,05	0,11	Catalizador de Michael
4	GE 241	15,00	33,50	Carga
5	SR610	2,00	4,47	Poliéter acrílico
6	GE 241	16,00	35,47	Carga
7	I-819	0,37	0,83	Foto-iniciador
8	L-256	0,30	0,67	Peroxi éster
9	NaOH 40 %	0,05	0,11	Catalizador de Michael
10	914 VE	3,00	6,70	Éster vinílico
	Total	44,77	100,00	

Todos los componentes definidos anteriormente

30 El componente 1 es el agente espesante reactivo (15,4 % de la resina total).

El componente 2 es el material reactivo (46,1 % de la resina total).

35 Los componentes 5 y 10 son las resinas termoplásticas reactivas insaturadas (38 % de la resina total). SR 610 es un poli(diacrilato de éter), 914 VE es un éster acrílico y vinílico formado a partir de diepoxi (E 828) y ácido acrílico.

40 Para un preimpregnado de CIPS que contiene un espesante de uretano reactivo y opcionalmente un polímero termoplástico reactivo, el componente polimerizable A comprende los siguientes componentes y cantidades:

1. un componente de resina termoplástica reactiva opcional típicamente en cantidades de 0 a aproximadamente 60 por ciento, y más típicamente de 0 a aproximadamente 30 por ciento.;

45 2. un material reactivo típicamente en cantidades de aproximadamente 20 a aproximadamente 90, más típicamente de aproximadamente 30 a aproximadamente 80 por ciento; y

3. un agente espesante reactivo típicamente en cantidades de aproximadamente 5 a aproximadamente 70 por ciento, y más típicamente de aproximadamente 5 a aproximadamente 60 por ciento.

50 Un ejemplo típico se muestra en la tabla siguiente:

ES 2 693 038 T3

7528-47				
n.º	Componente	g	%	Descripción
1	TMPTA	6,00	23,20	Monómero reactivo
2	D N330A	2,00	7,73	Poliisocianato
3	Vorinol 800	1,00	3,87	Poliol activado
4	Zolidine MS	0,50	1,93	Agente de neutralización de agua
5	I-819	0,18	0,70	Foto-iniciador
6	T-12	0,18	0,70	Catalizador de uretano
7	GE 241	16,00	61,87	Carga
	Total	25,86	100,00	

Todos los componentes definidos a continuación.

- 5 El componente 1 es el material reactivo (66,6 % de la resina total)
 Los componentes 2 y 3 son el agente espesante reactivo (33,3 % de la resina total)
 El componente 3 es un monómero de tetra-ol procedente de etilen diamina y óxido de etileno. Para un preimpregnado de CIPS que contiene un espesante de CIPS de epoxi reactivo y opcionalmente un polímero termoplástico reactivo, el componente polimerizable A comprende los siguientes componentes y cantidades:
- 10
1. un componente de resina termoplástica reactiva opcional típicamente en cantidades de 0 a aproximadamente 60 por ciento, y más típicamente de 0 a aproximadamente 30 por ciento.;
 2. un material reactivo típicamente en cantidades de aproximadamente 20 a aproximadamente 90, más típicamente de aproximadamente 30 a aproximadamente 80 por ciento; y
 - 15 3. un agente espesante reactivo típicamente en cantidades de aproximadamente 5 a aproximadamente 70 por ciento, y más típicamente de aproximadamente 5 a aproximadamente 60 por ciento.

Un ejemplo típico se muestra en la tabla siguiente:

7428-66				
n.º	Componente	g	%	Descripción
1	E828	5,00	9,21	Monómero epoxi
2	SR610	2,00	3,68	Poliéter acrílico
3	GE 241	14,00	25,78	Carga
4	DETA	0,50	0,92	Poliamina
5	TMPTA	5,00	9,21	Aceptor de Michael
6	DETA	0,50	0,92	Poliamina
7	GE 241	10,00	18,42	Carga
8	TMPTA	5,00	9,21	Aceptor de Michael
9	GE 241	10,00	18,42	Carga
10	E828	2,00	3,68	Monómero epoxi
11	I-819	0,30	0,55	Foto-iniciador
	Total	54,30	100,00	
	% de carga		62,62	

20 Para una pasta de preimpregnado moldeable el componente polimerizable A comprende los siguientes componentes y cantidades basadas en la composición total:

- 25
- a. una resina termoestable o prepolímero típicamente en cantidades de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 por ciento y más típicamente de aproximadamente 3 a aproximadamente 15 por ciento;
 - b. material reactivo típicamente en cantidades de aproximadamente 5 a aproximadamente 30, más típicamente de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 por ciento;

c. un agente espesante reactivo entre el grupo que incluye:

- 5 i. un espesante reactivo de Adición de Michael comprendido por un Donante de Michael de metileno reactivo de β -dicarbonilo en cantidades de aproximadamente 3 a aproximadamente 25 por ciento y más típicamente de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 por ciento; y un Aceptor de Michael funcional de olefina activada típicamente en cantidades de aproximadamente 4 a aproximadamente 25 y más típicamente de aproximadamente 6 a aproximadamente 20 por ciento; o
- 10 ii. un agente espesante reactivo epoxi comprendido por monómero funcional epoxi, o un oligómero típicamente en cantidades de aproximadamente 3 a aproximadamente 25 por ciento, y más típicamente de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 por ciento; y un monómero u oligómero reactivo epoxi en cantidades de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 20 por ciento y más típicamente de aproximadamente 2 a aproximadamente 15 por ciento; o
- 15 iii. un espesante reactivo funcional de isocianato comprendido por un poliisocianato o poliisocianato protegido con un oligómero típicamente en cantidades de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 25 por ciento y más típicamente de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 por ciento y un monómero reactivo de isocianato u oligómero típicamente en cantidades de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 25 por ciento; y más típicamente de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 por ciento.

20 El componente de aditivo B de las composiciones a partir de las cuales se obtienen los preimpregnados típicamente comprende los siguientes componentes y cantidades:

a. un componente de iniciador que comprende basado en la composición total:

- 25 i. un foto-iniciador típicamente en cantidades de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,2, y más típicamente de aproximadamente 0,002 a aproximadamente 0,15 por ciento; y típicamente se activa con luz visible, o
- ii. un peróxido en cantidades de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1, y más típicamente de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,5 por ciento; o
- 30 iii. mezclas de foto-iniciador-peróxido típicamente en cantidades de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 2, más típicamente de aproximadamente 0,002 por ciento a aproximadamente 0,14 e incluso más típicamente de aproximadamente 0,009 a aproximadamente 0,1 por ciento;

b. un catalizador de espesante reactivo específico para,

- 35 i. un catalizador espesante reactivo de Adición de Michael típicamente en cantidades de aproximadamente 0,025 a aproximadamente 0,25 por ciento y más típicamente de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,15 por ciento; o
- 40 ii. un catalizador espesante reactivo epoxi típicamente en cantidades de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2 por ciento y más típicamente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,5 por ciento; o
- iii. un catalizador espesante reactivo con funcionalidad de isocianato típicamente en cantidades de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2 por ciento, y más típicamente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 1,5 por ciento;

45 c. opcionalmente un componente de agente de humectación/desprendible al aire y cuando se emplea el mismo, está típicamente en cantidades de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5 y más típicamente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1 por ciento;

50 d. opcionalmente un componente de estabilizador y cuando se emplea el mismo está típicamente en cantidades de aproximadamente 10 a aproximadamente 600 ppm y más típicamente de aproximadamente 20 ppm a aproximadamente 400 ppm basado en el componente de monómero reactivo; y

e. opcionalmente un componente de flexibilización y cuando se emplea el mismo está típicamente en cantidades de aproximadamente 2 a aproximadamente 25 y más típicamente de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 20 por ciento.

55 Los agentes humectantes son típicamente especies altamente polares capaces de rebajar las interacciones de película superficial de la interfaz que interfieren con el crecimiento y la coalescencia de burbuja, y la salida última a partir de la pasta de CIPS por medio de procesos de desgasificación. Los ejemplos incluyen materiales tales como BMC 806 descritos en la presente memoria. Típicamente estos aditivos contienen un disolvente portador de superficie activa polar tal como una cetona alifática (es decir, metiletil cetona) y cantidades menores de un agente secundario de rebaja de la tensión superficial tal como un alcoxi siloxano.

60

Los preimpregnados se pueden preparar por medio de un número de métodos diferentes. En el método de mezcla directa, se prepara una pasta termoplástica usando técnicas típicas de preparación de moldeo en masa. Se combinan una resina termoestables de alta viscosidad y bajo contenido en monómero reactivo volátil, tal como TMPTA, usando mezcla de par elevado a temperatura ambiente. Se añaden el resto de los ingredientes y se mezcla hasta la combinación y hasta que no queden burbujas de aire retenidas visibles. La liberación del aire atrapado se

65

puede facilitar por medio del uso de vacío. A continuación, se forma una lámina de preimpregnado entre dos capas de película. Debido a que el oxígeno en muchos casos inhibe la reacción de reticulación del preimpregnado termoestable, una de las películas debería ser permeable al oxígeno para contribuir a aumentar la vida útil de la lámina de preimpregnado moldeable. Sin embargo, existen sistemas de preimpregnado de acuerdo con la presente divulgación que exhiben un grado de comportamiento de barrera frente a oxígeno natural en la cara del preimpregnado formada sobre la lámina portante Mylar. Estos sistemas experimentan curado de forma rápida a la luz solar. Se piensa que la rigidez de la superficie del preimpregnado y sus composiciones son factores. El Ejemplo 7B (adjunto) es una clase de preimpregnado de CIPS rígido-flexible que experimenta curado fácilmente a la luz solar hasta un número de Barcol > 50 en un período de curado < 30 minutos sin la ventaja de una película de barrera frente a oxígeno.

Un ejemplo de aparato para la formación de la lámina de preimpregnado plástico entre dos capas de película se muestra en la Figura 1. En la Figura 1, se puede modificar el extrusor de husillo o el mezclador por lotes para permitir la aplicación de vacío durante la mezcla.

Otro método de preparación de un preimpregnado, el método de moldeo, implica el uso de una mezcla polimérica moldeable que contiene un monómero reactivo, de baja viscosidad. La adición de los componentes posteriores puede ser simultánea o secuencial. Un ejemplo de adición secuencial sería la siguiente. Se añade una carga, tal como ATH, a la mezcla de prepolímero con mezcla. Posteriormente, se añade un agente a la mezcla para contribuir a liberar el aire retenido. La liberación del aire retenido se facilita por medio del uso de vacío y vibración. Se pueden añadir foto-iniciadores, peróxidos, aditivos mejoradores de la reacción y otros aditivos en este momento con mezcla y se puede desgasificar la mezcla. A continuación, se añaden espesantes asociativos o prepolímeros de espesado/maduración, y posteriormente se desgasifica la mezcla.

La pasta desgasificada se puede mezclar posteriormente a temperatura ambiente, o a una temperatura ligeramente elevada (por ejemplo, 25-45 °C) para permitir la maduración de la pasta hasta la etapa moldeable. Esta etapa es el punto del proceso de maduración de la pasta en el que la pasta, después del moldeo, avanza hasta el preimpregnado útil, estando definida esta característica por el tiempo requerido para que sea manipulable, así como también la flexibilidad mecánica del preimpregnado, y otros requisitos de comportamiento del preimpregnado. La etapa de maduración de la pasta puede facilitar la obtención de las propiedades deseables del preimpregnado. Por ejemplo, los ejemplos que se incluyen en la aplicación demuestran la pre-reacción de los aceptores y donantes de Michael susceptibles de prolongación de cadena, lo que conduce a una mayor flexibilidad, tenacidad y resistencia a la fisuración tendencial, todos ellos deseables desde el punto de vista de la instalación y el comportamiento final de los materiales compuestos de superficie sólida de recubrimiento de CIPS.

Posteriormente, se puede moldear la mezcla sobre una película usando métodos convencionales de cuchilla de doctor/cinta móvil, y se puede cubrir con una segunda película. Típicamente, la lámina de moldeo se forma para inhibir la reacción de reticulación del preimpregnado termoestable, una de las películas debería ser permeable al oxígeno para contribuir a aumentar la vida útil de la lámina de preimpregnado moldeable. Sin embargo, existen sistemas de preimpregnado de acuerdo con la presente divulgación que exhiben un grado de comportamiento de barrera frente a oxígeno natural en la cara del preimpregnado formada sobre la lámina de soporte Mylar. Estos sistemas experimentan curado de forma rápida a la luz solar. Se piensa que la rigidez de la superficie del preimpregnado y sus composiciones son factores. El Ejemplo 7B (adjunto) es una clase de preimpregnado de CIPS rígido-flexible que experimenta curado fácilmente a la luz solar hasta un número de Barcol > 50 en un período de curado < 30 minutos sin la ventaja de una película de barrera frente a oxígeno.

Un ejemplo de aparato para la formación de la lámina de preimpregnado plástico entre dos capas de película se muestra en la Figura 1. En la Figura 1, se puede modificar el extrusor de husillo o el mezclador por lotes para permitir la aplicación de vacío durante la mezcla.

Otro método de preparación de un preimpregnado, el método de moldeo, implica el uso de una mezcla polimérica moldeable que contiene un monómero reactivo de baja viscosidad. La adición de los componentes posteriores puede ser simultánea o secuencial. Un ejemplo de adición secuencial sería la siguiente. Se añade una carga, tal como ATH, a la mezcla de prepolímero con mezcla. Posteriormente, se añade un agente a la mezcla para contribuir a liberar el aire retenido. La liberación del aire retenido se facilita por medio del uso de vacío y vibración. Se pueden añadir foto-iniciadores, peróxidos, aditivos mejoradores de la reacción y otros aditivos en este momento con mezcla y se puede desgasificar la mezcla. A continuación, se añaden espesantes asociativos o prepolímeros de espesado/maduración, y posteriormente se desgasifica la mezcla.

La pasta desgasificada se puede mezclar posteriormente a temperatura ambiente, o a una temperatura ligeramente elevada (por ejemplo, 25-45 °C) para permitir la maduración de la pasta hasta la etapa moldeable. Esta etapa es el punto del proceso de maduración de la pasta en el que la pasta, después del moldeo, avanza hasta el preimpregnado útil, estando definida esta característica por el tiempo requerido para que sea manipulable, así como también la flexibilidad mecánica del preimpregnado y otros requisitos de comportamiento del preimpregnado. La etapa de maduración de la pasta puede facilitar la obtención de las propiedades deseables del preimpregnado. Por ejemplo, los ejemplos que se incluyen en la aplicación demuestran la pre-reacción de los aceptores y donantes de

Michael susceptibles de prolongación de cadena, lo que conduce a una mayor flexibilidad, tenacidad y resistencia a la fisuración tendencial, todos ellos deseables desde el punto de vista de la instalación y el comportamiento final de los materiales compuestos de superficie sólida de recubrimiento de CIPS.

5 Posteriormente, se puede moldear la mezcla sobre una película usando métodos convencionales de cuchilla de doctor/cinta móvil, y se puede cubrir con una segunda película. Típicamente, la lámina de moldeo se forma hasta un espesor deseado, se corta y se permite su maduración para dar lugar a un preimpregnado dimensionalmente estable. En una opción, se permite que la pasta experimente espesado antes de la adición de una película desprendible. El proceso se puede llevar a cabo en un proceso continuo o por lotes. La Figura 2 muestra una
10 representación esquemática del proceso de preimpregnado moldeable. Un proceso continuo de preparación de preimpregnados depende de disponer de una reacción espesante rápida capaz de generar un preimpregnado de lámina que tenga propiedades en un corto período de tiempo. Se ha encontrado que el hidróxido de sodio concentrado es capaz de catalizar las resinas de la presente divulgación a velocidades que conducen a un proceso continuo comercialmente deseable. Aunque otros catalizadores tales como hidróxido de potasio, y bases orgánicas
15 tales como DBU no logran las tasas de espesado de pasta de preimpregnado observadas usando el sistema caustico a temperaturas ambiente. Se piensa que ATH actúa como co-catalizador en combinación con el material caustico para dar lugar a polímeros que no se obtienen fácilmente por otros métodos.

Se prepara un catalizador auxiliar útil en el proceso continuo haciendo reaccionar dimetilmalonato con hidróxido de sodio. Este catalizador es la sal de sodio del monómero de Adición de Michael. Parece proporcionar un componente
20 de catalizador móvil que mitiga la necesidad de agitación durante el avance de la pasta de preimpregnado. Las pastas de preimpregnado preparadas sin el componente de catalizador auxiliar deben agitarse de forma intensa a medida que experimentan espesado. Por medio del uso del catalizador auxiliar, las pastas se pueden moldear a niveles inferiores de avance ya que se piensa que el catalizador móvil permite la generación de aniones en nuevos puntos a una velocidad más rápida. En algunos casos, sin el catalizador auxiliar, la pérdida de movilidad en el
25 sistema polimérico que resulta de la generación de peso molecular se detiene o ralentiza la reacción a temperaturas ambiente normales. Esto resulta indeseable en un proceso continuo. En este caso, se puede llevar a cabo la maduración de la pasta en el moldeo por medio de maduración acelerada mediante calentamiento con el fin de alcanzar los objetivos de tasa de fabricación de proceso continuo.

30 El catalizador auxiliar cumple otro papel en el desarrollo del preimpregnado. Las resinas espesantes de Tipo II son típicamente poliésteres con protección de acetoacetato. Estos materiales experimentan espesado de Adición de Michael por medio de prolongaciones de cadena de poliacrilato en las que dos o más cadenas de resina de Tipo II diferentes experimentan Adición de Michael con el mismo acrilato polifuncional. Bajo el pH elevado que se requiere
35 para esta reacción, los grupos de protección de acetoacetato experimentan reacciones de formación de color-cuerpo (condensaciones de aldol y similares). Se piensa que la coloración se encuentra relacionada con la presencia de impurezas metálicas producidas en los derivados de acetoacetato poli-funcionales durante el procesado a temperaturas elevadas en los sistemas de reactor de metal de elevada aleación. Por ejemplo, se obtiene buen rendimiento de color prolongado en los preimpregnados producidos con donantes de Michael producidos en vidrio, o a bajas temperaturas. Se piensa que el efecto de mejora del color de malonato puede proceder de su capacidad
40 para formar complejos preferentemente con los iones metálicos responsables de catalizar las reacciones de formación de color (condensaciones de aldol y similares). Por consiguiente, el uso del catalizador auxiliar disminuye el potencial de formación del sub-producto coloreado. La Figura 3 muestra una representación esquemática del proceso de moldeo continuo.

45 El proceso de moldeo continuo para producir el preimpregnado implica un espesado rápido (etapa-B) del componente prepolimérico de preimpregnado. Se piensa que implicar una reacción de Adición de Michael que incluye poliésteres de donante de Michael y los componentes de aceptor de Michael del sistema de resina de prepolímero. Este proceso se facilita por medio del uso de combinaciones de catalizador básico que proporcionan una combinación deseada de velocidad de reacción y morfología de polímero de etapa B. El prepolímero de etapa B
50 resultante proporciona una estructura de preimpregnado que tiene propiedades estéticas, de manipulación y de curado latente que incluyen: resistencia al desgarro, tenacidad, resistencia a la compresión, bajos niveles de color, estabilidad dimensional y rendimientos deseados de preimpregnado curado (resistencia mecánica, tenacidad, estabilidad de color, elevada velocidad de curado y profundidad de curado). El espesado el proceso de la etapa B transcurre a una velocidad que conduce a un tiempo de proceso comercial que da lugar a un producto de lámina
55 capaz de proporcionarse en forma de lámina, o forma de rollo.

El proceso de moldeo continuo implica mezclar una carga y el sistema de prepolímero compuesto por el Espesante de Michael (donante) y el (aceptor) de Michael de vinilo activado más un envase de aditivo con una parte de
60 componente de catalizador de adición de Michael. La pasta inmadura tiene una baja viscosidad que permite la desgasificación a vacío, la vibración, la deposición o una combinación de estos métodos. La pasta desgasificada se cataliza en un reactor de maduración hasta un punto en el que se permite la generación de viscosidad hasta un nivel requerido para el moldeo de la pasta. La mezcla durante este proceso se logra usando mezcla mecánica o por ultrasonidos diseñada para minimizar la generación de huecos. La viscosidad objetivo de la película de pasta se mantiene en el reactor de maduración mediante el uso de adición continua de pasta de madurez intermedia para
65 estabilizar la generación de viscosidad. La pasta a la viscosidad de revestimiento de película se transfiere a un recipiente diseñado de forma apropiada para permitir el revestimiento fluido sobre la película portante por medio de

un número de configuraciones posibles de proceso incluyendo transferencia-rodillos, caja de doctor, etc. La línea de revestimiento está diseñada para permitir el calentamiento de la película revestida con el fin de acelerar la generación de viscosidad de la pasta. El uso de otros catalizadores móviles tales como DBU con el catalizador auxiliar proporciona una mejora térmica de la pasta en la línea de maduración que se requiere para un rendimiento de proceso elevado sin afectar negativamente a la estabilidad de la pasta de revestimiento de película a temperatura ambiente. El uso de otros catalizadores móviles tales como DBU con el catalizador auxiliar proporciona una mejora térmica de la pasta en la línea de maduración, lo cual resulta deseable para un rendimiento de proceso elevado sin afectar negativamente a la estabilidad de la pasta de revestimiento de película a temperatura ambiente. La combinación de catalizador refinado proporciona una mejora del preimpregnado hasta una densidad de reticulación altamente deseable (necesaria para la estabilidad dimensional) y flexibilidad de pasta revestida (necesaria para la aptitud de conformación de la superficie de la instalación). El material compuesto de película de pasta madura pasa a través de una sección de enfriamiento y se añade la película desprendible. El producto se puede enrollar, o se puede deslizar lateralmente para apilado con longitudes de lámina uniformes.

Variando los métodos anteriores y como se reivindica en la invención, se pueden preparar as pastas de preimpregnado que se espesan hasta una consistencia de preimpregnados termoplásticos, que casi están libres de impresión, usando químicas de Adición de Michael a partir del método de preimpregnado moldeable. En el Ejemplo 8, se modificó una formulación de preimpregnado de método de moldeo elevando su contenido de carga. El avance del sistema para formar una pasta plástica se logró por medio de adición incremental de material caustico seguido de amasado. La pasta plástica espesada se podría conformar para dar lugar a una bola y se puede comprimir para dar lugar a una lámina de 100 milésimas de pulgada de espesor (2,5 mm).

La divulgación proporciona métodos de preparación de objetos de curado in situ de superficie sólida útiles en aplicaciones comerciales tales como pavimentos y azulejos, parte superior de encimeras, bordes para bañeras y frentes para armarios, fregaderos y bañeras de baño a partir de los preimpregnados anteriormente mencionados. De acuerdo con la divulgación, los preimpregnados se curan hasta una dureza y resistencia deseadas usando un proceso de curado por radiación. La fuente de radiación puede ser luz ambiental o una fuente de luz visible mejorada tal como una lámpara de halógeno y/o irradiación IR, siendo la contribución IR (curado) un componente crítico necesario para lograr la profundidad de curado deseada y la densidad de reticulación. El último método también proporciona facilidad de curado para obtener sistemas de preimpregnado ópticamente más densos. Un elemento clave del sistema es la mejora de la velocidad de curado que resulta del calentamiento IR del material compuesto. Este efecto puede complementarse de forma adicional por medio de calentamiento del material compuesto para acelerar el desarrollo de la exoterma una vez que se aplica la fuente de radiación. El sistema de curado de CIPS de luz blanca a temperatura ambiente se puede mejorar por medio del uso de un curado con luz halógena de 500 vatios. Cuando se usa luz halógena, el rendimiento de resistencia de las muestras de ensayo producidas es significativamente más elevado. Cuando la densidad óptica es demasiado grande para la foto-iniciación apreciable, se asume el inicio basado en peróxido, complementado por los aditivos que mejoran la velocidad de curado. El fotocurado/curado térmico combinado resulta deseable para lograr un potencial máximo de curado en el sistema, aunque un calentamiento demasiado rápido puede tener como resultado un producto frágil, como consecuencia de la tensión interna desarrollada debida a las velocidades de curado diferenciales.

En los sistemas de preimpregnado tales como el sistema acrílico-poliéster insaturado que están inhibidos por la presencia de oxígeno, se puede emplear el material de laminado impermeable a oxígeno tal como Mylar® como membrana portante en la producción del preimpregnado. Un preimpregnado cubierto de esta manera experimenta curado rápido tras exposición a la radiación, ya que el sistema de foto-iniciador de preimpregnado genera radicales que eliminan la inhibición de oxígeno, y la película evita la infusión de oxígeno nuevo. En los casos en los que el preimpregnado tiene una configuración compleja, se puede aplicar una disolución de formación de película basada en líquido o emulsión no reactiva con el preimpregnado, sobre una superficie expuesta. Posteriormente, se permite el curado del revestimiento hasta un revestimiento impermeable a oxígeno. Un ejemplo de dicho material incluye emulsiones acuosas de acetato de polietileno vinilo (EVA). Estas emulsiones de EVA se encuentran fácilmente disponibles como colas para madera. Las emulsiones se pueden aplicar por medio de pulverización, cepillado, etc.

Los preimpregnados se pueden formular imitando mármol, pizarra, granito, mármol refinado, otros tipos de piedra, etc. cuando se someten a curado. Los preimpregnados curados se pueden usar como revestimiento para recubrimiento para cualquier sustrato rígido. El espesor del revestimiento de la superficie sólida es típicamente de 90 a 160 milésimas de pulgada (de 2,3 a 4,1 mm). Alternativamente, puede ser de 100 a 150 milésimas de pulgada (de 2,5 a 3,8 mm). El preimpregnado maduro no curado se puede unir a un sustrato y se puede curar in situ o se puede cortar según sea necesario, se puede curar y posteriormente se puede ligar a un sustrato. El preimpregnado curado se puede unir a un sustrato a través de cualquier medio apropiado. Los ejemplos de dichos medios incluyen adhesivos en general, incluyendo adhesivos basados en epoxi y uretano; cintas adhesivas de doble cara en ambas láminas y bandas; cintas de caucho parcialmente curadas tales como cinta de la marca PLIOSEAL®, disponible comercialmente en Ashland Inc. o mortero.

Habiendo descrito la divulgación, se proporciona los siguientes ejemplos con fines ilustrativos y no debería considerarse como limitantes del alcance de la divulgación.

Definición de los compuestos

- AATMP:** LONZAMON® AATMP, tris(acetoacetato) de propan-1,1,1-triiltrimetilo de Lonza, Inc.
- Aerosil® 100:** sílice pirógena de Degussa.
- 5 **Aerosil® 200:** sílice pirógena de Degussa
- Catalizador auxiliar:** preparado por medio de reacción de dietilmalonato con NaOH al 50 %.
- Pigmento Azul:** Phthalo blue RS de Polytrend Industrial Colorants
- BMC 806:** Air release BMC 806, mezcla de 2,6-dimetil-4-heptanona y 4,6-dimetil-2-heptanona de Bergen Materials Corp.
- 10 **CN968:** acrilato de uretano Sartomer CN968, oligómero de hexaacrilato de uretano basado en poliéster alifático de Sartomer Company, Inc.
- DBU:** 1,8-diazabicyclo[5.4.0] undec-7-eno
- DETA:** dietilentriamina
- DMAEMA:** 2-dimetilaminoetilmetacrilato
- 15 **D N330A:** Desmodur® N330A: Poliisocianato alifático (trímero HDI) de Bayer Material Science.
- CN 120:** Epoxi diacrilato
- E828:** EPON™ 828 de The Dow Chemical Company.
- EAA:** Acetoacetato de etilo
- GE 241:** Granite Elite® 241 de J. M. Huber Corporation, Huber Engineered Materials H₂BisA: diacetoacetato
- 20 **HDDA** de bisfenol A hidrogenado: diacrilato de hexanodiol
- Irgacure® 819:** óxido de bis(2,4, 6-trimetil benzoil) fenil fosfina de Ciba Specialty Chemicals I-819: Irgacure® 819 12 % in SR285.
- Lupersol 256:** 2,5-dimetil-2,5-di-(2-etilhexanoilperoxi)hexano de Atofina Chemicals, Inc.
- L-256:** Lupersol 256
- 25 **Mod M:** agente espesante de óxido de magnesio proporcionado por Plasticolors, Inc.
- OE 431:** Onyx Elite® 431: carga de trihidrato de alúmina de J. M. Huber Corporation, Huber Engineered Materials
- PDO:** Luperox® 26M50, t-butil peroxi-2-etilhexanoato al 50 % en líquidos minerales inodoros
- PI-2:** Darocure 1173/Genocure TPO (80/20 %)
- PMMA** poli(metacrilato de metilo) ELVACITE® 2044 producido por: Lucite International, Inc.
- 30 **Q6585:** poliéster insaturado procedente de una mezcla de dioles y anhídrido maleico de Ashland Performance Materials Tiourea: 1-acetil-2-tiourea T-12: dilaurato de dibutilestaño
- TMPDE:** éter dialílico de trimetilolpropano 80.2, 2-bis(aliloximetil)-butan-1-il de Perstorp Specialty Chemicals AB.
- TMPTA:** triacrilato de trimetilolpropano, Sartomer 351, de Sartomer Company, Inc. TS: tris(3-tiopropionato) de trimetilolpropano
- 35 **914 VE:** éster vinílico formado a partir de EPON™ 828 y ácido acrílico.
- Vorinol™ 800:** poliol iniciador por amina alifática de The Dow Chemical Company.
- ZOLIDINE® MS-PLUS:** Agente de neutralización de humedad de oxazolidina (3-etil-2-metil-2-(3-metilbutil)-1,3-oxazolidina) de ANGUS Chemical Company.
- SR247:** Sartomer 247, diacrilato de neopentil glicol de Sartomer Company, Inc.
- 40 **SR285:** Sartomer 285, acrilato de tetrahidrofurfurilo de Sartomer Company, Inc.
- SR349:** Sartomer 349, diacrilato de bisfenol A etoxilado (3) de Sartomer Company, Inc.
- SR368:** Sartomer 368, triacrilato de tris(2-hidroxi etilo) de Sartomer Company, Inc.
- SR415:** Sartomer 415, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (20) de Sartomer Company, Inc.
- SR506:** Sartomer 506, acrilato de isobornilo de Sartomer Company, Inc.
- 45 **SR610:** Sartomer 610, poli(diacrilato de etilen glicol) (600), de Sartomer Company, Inc.
- SR9035:** Sartomer 9035, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (15) de Sartomer Company, Inc.
- TMPTA/AROPOL™ 7221 (30 %/70 %);** TMPTA al 30 %/AROPOL™ 7221 Plastic al 70 %
- 7221:** AROPOL™ 7221 Plastic.
- 1878-1:** El polimalonato formado a partir de 5 moles de dietilmalonato, 2 moles de dietilen glicol y 2 moles de dipropilen glicol.
- 50 **1878-4:** Diacetoacetato formado por medio de esterificación de bisfenol A hidrogenado con 2 moles de t-butilacetoacetato.
- 1848-10:** Resina de espesante de Michael de Tipo II formada por medio de reacción de 4 moles de DEG con 3 moles de anhídrido alifático, y protección de dicho polímero con 2 moles de acetoacetato procedente de intercambio de éster a partir de acetoacetato de etilo.
- 55 **1878-12:** diacetoacetato de bisfenol A propoxilado
- 1878-14:** Diacetoacetato formado por medio de transesterificación de poli(diol de éster) (formado por medio de condensación de 4 moles de dietilen glicol y 3 moles de anhídrido maleico seguido de reacción con ciclopentadieno para conversión de ésteres insaturados de cadena principal en funcionalidades nálicas) con 2 moles de acetoacetato de etilo.
- 60 **1878-15:** Diacetoacetato formado por medio de transesterificación de un poli(diol de éster) formado por medio de condensación de 4 moles de dietilen glicol y 3 moles de anhídrido alifático con 2 moles de acetoacetato de etilo.
- 7401-172:** Polimerización por radicales libres de acrilato de 2-etilhexilo, mezcla de metacrilato de 2-acetoacetoxietilo formulada con una relación de porcentaje en peso de 95/5 que contiene HDDA al 20 %.
- 65

Definiciones de CIPS.

Agente Espesante Reactivo: Un componente de resina, prepolímero o combinación de los mismos, que es capaz de formar una red polimérica dentro del componente de resina de preimpregnado de CIPS durante el período de maduración de la pasta para proporcionar un espesado de preimpregnado mejorado.

5 **Sustancia Química Espesante Reactiva Orgánica:** Sustancia química de reacción de unión a polímero usada en una sustancia química espesante de pasta de CIPS, cuyos ejemplos son:

a. **Espesante de Michael:** Sustancia química espesante reactiva basada en reacción de adición de Michael.

b. **Espesante de Uretano:** Sustancia química espesante reactiva basada en reacción de isocianato-alcohol.

10 c. **Espesante Epoxi:** Sustancia química espesante reactiva basada en la reacción de un grupo epoxi con cualquier funcionalidad co-reactiva.

Preimpregnado de CIPS Flexible y Plásticamente Deformable (Reticulado): Son sistemas de preimpregnado de CIPS formados a partir de combinaciones de componentes espesantes sometidos a prolongación de cadena y cristalinidad en combinación con sustancias químicas de preimpregnado de CIPS flexibles. Los preimpregnados de este tipo son rígidos, se pueden doblar con radio pequeño sin fisuración o cuarteo.

15 **Prepolímero de Resina de CIPS:** Una resina que tiene capacidad de experimentar una combinación de procesos independientes. Capacidad de experimentar maduración hasta una forma intermedia (etapa B) mantenida en el preimpregnado. Una segunda capacidad de curado hasta una etapa termoestable por medio de un proceso secundario apropiado.

Madura de Pasta de CIPS: Un proceso en el que se cataliza la pasta de CIPS para permitir que tenga lugar una reacción espesante con alcance suficiente para permitir el moldeo o extrusión de la pasta para dar lugar a un preimpregnado de lámina de espesor uniforme. Este preimpregnado es susceptible de experimentar espesado posterior, o reticulación para permitir el desarrollo de las propiedades deseadas.

Proceso Continuo de Preimpregnado de Moldeo de CIPS: Un método por medio del cual se madura la pasta de preimpregnado de CIPS por medio de un proceso continuo hasta una etapa en la que el moldeo sobre una película, o cinta revestida, tiene como resultado un producto de lámina acabado en un espacio de tiempo comercialmente viable.

Proceso Continuo de Preimpregnado Sometido a Extrusión de CIPS: Un método por medio del cual se procesa una pasta de preimpregnado de CIPS en un mezclador continuo (tal como un Mezclador de Reedco) a vacío para proporcionar una pasta espesa de bajo contenido de huecos para extrusión con el fin de formar un producto de láminas, presentando dicho producto opcionalmente la capacidad de experimentar maduración adicional posterior hasta un producto acabado.

Reaccionante o Catalizador Espesante de CIPS: Un componente añadido a la pasta de preimpregnado de CIPS que inicia, o favorece el proceso de espesado de la pasta.

Red Espesante Altamente Reaccionada de CIPS: Red formada en el proceso de maduración de CIPS creado por medio de prolongación de cadena u otro proceso de reticulación. Dichas redes requieren reticulación adicional para lograr un curado final. Los sistemas de este tipo se caracterizan por una baja contracción y mantenimiento de la planitud durante el curado.

45 **Ejemplo Comparación 1 - Preparación de Preimpregnado de Laboratorio**

Para las preparaciones de preimpregnado de laboratorio, se añaden la resina y el monómero reactivo (70/30/7221/TMPTA y TMPTA) a un vaso de precipitados Tripour® y se pesó ATH (GE 241) en la parte superior de la resina. Se mezcla el sistema con una espátula y se transfiere a una sección limpia de la mesa de trabajo. Se usa amasado a mano para formar la resina-carga y obtener una pasta espesa. A continuación, se usa un vaso de precipitados vacío para pesar 1,5 gramos de la carga/espesante de sílice (Aerosil® 100). Se pesan los aditivos (foto-iniciador, peróxido, mercaptano y metacrilato de amina) para dar lugar a sílice y se mezcla. Se amasa la mezcla de sílice-aditivo para dar lugar a la pasta principal con el fin de crear una pasta ligeramente pegajosa de alta viscosidad que se mezcla de forma homogénea. Posteriormente, se coloca la pasta entre dos láminas de película y se lamina para dar lugar a una lámina de espesor uniforme. El espesor recomendado del revestimiento de superficie sólida es de 100-150 milésimas de pulgada (de 2,5 a 3,8 mm). Una lámina de portador es Mylar® que permanece ligada al preimpregnado a través de un proceso de instalación, la segunda lámina es una lámina de película que se retira fácilmente tal como Glad Cling Wrap. Los componentes de la formulación se proporcionan en la Tabla I.

60

Tabla I

NB 7196	196-0		196-1	
	PI + Peróxido		190-0 + 0,100 g TS + 0,350 g DMAEMA	
Componente	g	%	g	%
TMPTA/ 7221 (30 %/70 %)	15,05	15,69	15,05	15,61
TMPTA	5,07	5,28	5,07	5,26
GE 241	73,53	76,64	73,53	76,28
Aerosil® 100	1,51	1,57	1,51	1,57
I-819	0,45	0,47	0,45	0,47
PDO	0,33	0,35	0,33	0,34
TS	0	0	0,1	0,1
Componente	g	%	g	%
DMAEMA	0	0	0,35	0,36
Total	95,94	100	96,39	100

Ejemplo 2 - Desarrollo de una Pasta Carente de Huecos (Carente de sustancia química espesante orgánica)

5 La composición de preimpregnado descrita en la Tabla II se produce por medio de un proceso espesante asociativo que permite el uso de componentes de resina de baja viscosidad para preparar pastas de bajo contenido en huecos, completamente desgasificadas que producen preimpregnados de bajo contenido en huecos durante el espesado.

Tabla II

Composición de Pasta de CIPS Carente de Huecos y Procedimiento de Preparación			
NB-7239-052	-1		
Componente de Pasta	g	Porcentaje	Procedimiento para la preparación de pasta:
Q6585/TMPTA: 50/50 %	150	48,28	1) resina de carga* 2) Añadir carga 3) Mezclar en el Mezclador de Velocidad FVZ 4) Desgasificar a vacío 5) Añadir peróxido y foto-iniciador 6) Mezclar en el Mezclador FVZ 7) Añadir agente espesante (Mod M) 8) Desgasificar a vacío. 9) Comprobar la viscosidad inicial. 10) Dejar madurar hasta ~ 30MM cps * copa de plástico de Mezclador de Velocidad FVZ de 4 onzas (113,4 g) ** Preimpregnado curado a 8,5 pulgadas (21,6 cm) a partir del vidrio de cubierta de lámpara halógena.
OE 431	150	48,28	
L-256	1,8	0,58	
I-819	1,4	0,45	
Mod M	7,5	2,41	
Total	310,7	100,00	
Huecos tras el curado	0		
Dureza de Barcol**	64		
Tiempo de Maduración	V cps		
Inicial	100M		
24 h	262M		
96 h	2.4MM		
120 h	9.2MM		
5 días	24MM		
7 días	25MM		
14 días	34MM		

El preimpregnado del Ejemplo 1 es completamente plástico proporcionándose el espesado por parte del sistema de carga. En el Ejemplo 2, el espesado procede de una combinación de carga y espesante asociativo. En el último caso, el Mod M es un producto que contiene óxido de magnesio. Este componente es capaz de formar complejos con los grupos carboxilo libres en los extremos de cadena del poliéster Q6585. Con el tiempo, la viscosidad de la pasta aumenta para convertir el preimpregnado en una consistencia tenaz/flexible. El sistema descrito en el Ejemplo 2 tiene la ventaja con respecto al Ejemplo 1, ya que se pueden usar pastas de baja viscosidad. Este ejemplo demuestra simplemente que el uso de pastas de baja viscosidad puede lograr la desgasificación y el moldeo, para proporcionar bajos niveles de huecos que resultarían deseables en un producto de CIPS.

10 **Ejemplo 3 - Formulación y Procedimiento para un Sistema de Preimpregnado de CIPS Carente de Huecos Moldeable**

Preparación de la pasta:

15 Se mezcla una cantidad de 40 gramos de Q-6585 (65 % de sólidos en estireno), 10 gramos de estireno y 50 gramos de OE 431 en un mezclador centrífugo (mezclador de velocidad FVZ) durante 1,0 minutos a 2200 rpm. Se desgasifica la mezcla durante 10 minutos usando un horno de vacío a 24,8 pulgadas (629,9 mm) de vacío. Se comprueba la pasta en cuanto a burbujas por medio de dispersión de una película de 1 milésima de pulgada (0,0254 mm) de una pasta sobre una placa de vidrio y observando al microscopio bajo 400 aumentos. El sistema muestra un elevado nivel de huecos (burbujas). Se añaden los componentes de pasta adicionales incluyendo 1,87 gramos de BMC 806, 0,80 gramos de I-819, 0,70 gramos de Lupersol® 256 y 2,5 gramos de Mod M. La composición resultante se mezcla durante 1,0 minuto a 2200 rpm. Se comprueba la mezcla en cuanto a huecos. Se aprecian muy pocos huecos. Posteriormente, se desgasifica la mezcla en un horno de vacío a un vacío máximo durante 30 segundos. Una comprobación adicional de los huecos revela que la mezcla no contiene huecos.

25 La mezcla se moldea sobre una lámina de Mylar® con un espesor de película de preimpregnado de 60 milésimas de pulgada (1,52 mm) y se deja espesar durante 48 horas. Tras el espesado, se coloca un entelado sobre la cara expuesta del preimpregnado. Se coloca una película desprendible de nailon sobre la cara del entelado y se coloca el preimpregnado entre dos placas de vidrio y se comprime para crear dos superficies planas y paralelas. En este momento, se encuentra que el material compuesto del preimpregnado está libre de distorsión y es susceptible de ser manipulado. En este momento, el preimpregnado es apropiado para almacenamiento indefinido. El entelado usado es un tamiz de fibra de vidrio revestida con vinil plastisol que se separa fácilmente del preimpregnado dejando un patrón de retícula uniforme.

35 Se reviste un cuadrado de 2x2 pulgadas (2,5 x 2,5 cm) de un material de encimera basado en un tablón de aglomerado revestido con un laminado decorativo a 2 milésimas de pulgada (0,05 mm) con un adhesivo epoxi de 2 componentes sobre la cara del laminado decorativo. Se prepara una pieza de 2x2 pulgadas (2,5 x 2,5 cm) retirando el forro del entelado. La cara trasera del preimpregnado está en contacto con el sustrato de adhesivo tratado y se aplica presión para consolidar la interfaz de adhesivo. Tras permitir la sedimentación del epoxi durante 5 minutos, se expuso la cara del preimpregnado cubierta de Mylar® a una lámpara halógena de 500 vatios a una distancia de 8,5 pulgadas (21,6 cm) desde el vidrio de cubierta de la lámpara durante un período de 10 minutos. Tras el curado, se retira el Mylar®. El preimpregnado curado in situ tiene una superficie de alto brillo con una Dureza de Barcol mayor de 50.

45 **Resultados de Preimpregnado Curado**

Se somete a curado una muestra del preimpregnado anterior a temperatura ambiente durante un período de 24 días. Durante ese tiempo, la pasta experimentó espesado más allá de las capacidades de medición de > 200 MM cps. El sistema de pasta no experimenta curado completo y permanece suficientemente flexible, desde el punto de vista de plegado, en un mandril que tiene un radio de 0,125 pulgadas (3,2 mm) sin fisuración. El preimpregnado se puede manipular sin impresión bajo manipulación normal. Se corta un rectángulo de 2x3 pulgadas (5,1x7,6 cm) y se coloca sobre la superficie de una muestra de ensayo de laminado decorativo. La inspección de ángulo agudo de la película Mylar® de superficie de preimpregnado no muestra distorsión detectable. El reflejo de las imágenes complejas por medio de la película mostró buena reproducibilidad sin distorsión adicional, lo cual indica planitud de superficie. El entelado-tamiz de soporte se retira del lado trasero de la muestra de ensayo de preimpregnado dejando un patrón de retícula uniforme que cubre el lado trasero del preimpregnado. Se aplica un revestimiento de 1-2 milésimas de pulgada (0,025-0,051 mm) de un curado de 5 minutos, de adhesivo epoxi de 2 componentes a la muestra de ensayo de laminado decorativo. Se coloca el preimpregnado sobre el adhesivo y se aplica presión a la superficie del preimpregnado usando una pletina de superficie plana. Se mantiene la presión durante 5 minutos. A continuación, se cura el preimpregnado durante un período de 10 minutos bajo una lámpara halógena de 500 vatios a una distancia de 8,5 pulgadas (21,6 cm) a partir del filtro de vidrio que cubre la lámpara. Al final del período de curado, se retira la muestra de la lámpara y se deja en reposo bajo luz ambiental durante 10 minutos. Se retira la película de cobertura Mylar® para revelar un acabado de alto brillo. La inspección de la planitud idéntica a la inspección inicial descrita anteriormente muestra la retención de la planitud. Se evalúa la planitud antes y después del curado por medio de observación de una reflexión objetivo que consiste en una serie de líneas paralelas. La evaluación de la planitud se basa en el mantenimiento de la linealidad para la reflexión a través de la muestra total. La planitud del

preimpregnado antes del curado se basa en la reflexión a partir de la lámina portante Mylar®, mientras que la planitud tras el curado se evalúa por medio de reflexión a partir del material compuesto curado. Para el preimpregnado conformado de manera apropiada (paralelismo superior e inferior de la lámina de pasta madura de preimpregnado) este ensayo de "planitud" indica la retención de planitud tras la foto curado del material compuesto.

5

Ejemplo 4 - Preimpregnado Espesado de Adición de Michael

A continuación, la Tabla III es una formulación de pasta típica que usa resinas espesantes de Michael descritas en la definición de los compuestos.

10

Tabla III

Ref.7277-176-1			
Componente	g	%	Descripción
1848-10	2,02	13,63	Donante de Michael
Componente	g	%	Descripción
TMPTA	4,00	26,98	Aceptor de Michael
1878-1	0,50	3,37	Donante de Michael
OE 431	8,00	53,97	Carga ATH
I 819	0,06	0,37	Foto-iniciador
L-256	0,07	0,47	Peroxi éster
cat aux	0,11	0,74	Catalizador de Michael
NaOH 50 %	0,07	0,47	Catalizador de Michael
	14,82	100,00	

La disolución resultante contiene un catalizador aniónico de Michael móvil.

15 La pasta formada a partir de la composición descrita anteriormente se prepara por medio del siguiente procedimiento: se pesan los componentes de resina prepolimérica (1848-10, TMPTA y 1878-1) en un vaso de precipitados Tripour® de 50 ml y se mezclan usando un mezclador vibratorio. Se añade el componente de carga y se mezcla con un agitador seguido de mezcla vibratoria. Se añaden los componentes de peróxido y foto-iniciador. El
20 componente de catalizador auxiliar se añade tras la mezcla. Se añade el componente caustico al 50 % después de la mezcla, y por medio de mezcla vibratoria puntual. Se continúa la mezcla hasta espesar la pasta. Se alcanza el punto de moldeo del preimpregnado cuando la consistencia de la pasta experimenta transición hasta una viscosidad de etapa-B- de formación de fibras, como viene determinado por medio de extracción con espátula de mezcla a partir de la pasta en maduración. En el punto de moldeo observado, se moldea la mezcla de reacción sobre una lámina de Mylar®. Se coloca una segunda lámina de película desprendible sobre la pasta de moldeo que
25 posteriormente se somete a aplanado entre pletinas hasta un espesor deseado de preimpregnado.

Se retira la película desprendible una vez que el preimpregnado ha logrado una viscosidad suficiente para permitir la separación de la película desprendible. Este tiempo depende de la tasa de reticulación de la pasta de preimpregnado. El preimpregnado resultante es resistente a la impresión y flexible.

30

Ejemplo 5 - Preimpregnado Flexible Preparado Usando un Método de Preimpregnado-Moldeo

Ejemplo 5A - Preparación de 9000 gramos de Preimpregnado Flexible a las Incrustaciones

35 Proceso de Preparación de Preimpregnado:

Se desarrolla un proceso de preimpregnado de CIPS flexible que consiste en dos etapas. En la primera etapa, se hace reaccionar una serie de Aceptores y Donantes de Michael para producir una composición de prepolímero sometida a prolongación de cadena. En la segunda etapa, un aceptor de Michael trifuncional facilita la reticulación del sistema sometido a prolongación de cadena para dar lugar a un preimpregnado flexible carente de impresión. En
40 el procedimiento, se preparan las partes A y B por medio de pesada de los componentes de resina en cubetas de papel de un galón (3,8 litros) de espesor doble y añadiendo las respectivas cantidades de carga. Se añade el catalizador espesante (NaOH al 50 %) a la Parte A (etapa de prolongación de cadena) y se permite el espesado del sistema. Posteriormente, se añade la parte B (componente de reticulación) en etapas a la Parte A espesada, llevándose a cabo la mezcla final en una cubeta de polipropileno junto con catálisis adicional inmediatamente antes del moldeo. Se moldea la pasta espesada sobre una mesa vibratoria de moldeo de preimpregnado y se extrae hasta un espesor usando una barra de estirado con separación de 0,125 pulgadas (3,2 mm). Se hace vibrar la lámina de pasta para retirar los gases retenidos. Se permite el avance del proceso de maduración hasta la etapa final de reticulación, generando un preimpregnado manipulable y flexible. Las composiciones de las pastas de la Parte A y B
45 se proporcionan en la Tabla IV. El lote de 9000 gramos produjo una lámina de preimpregnado de 3x5 pies (0,9x1,5 m), que es suficientemente larga para revestir conjuntos típicos de parte superior de encimera.

50

Tabla IV

Formulación de Lote de Pasta de Preimpregnado de 9000 gramos				
	Ejemplo VI Descripción de Componente	7405-67		
Parte A	Componente	g	%	Descripción
1	1878-15	138,3	1,54	Donante de Michael
2	1848-10	138,3	1,54	Donante de Michael
3	1878-4	118,78	1,32	Donante de Michael
4	1878-1	118,78	1,32	Donante de Michael
5	SR610	445,44	4,95	Poliéter acrílico
6	HDDA	148,48	1,65	Monómero acrílico
7	BMC806	19,04	0,21	Desespumante/Humectante
8	I-819	38,09	0,42	Foto-iniciador
9	L-256	6,92	0,08	Peróxido
10	GE241	2423,71	26,93	Carga
Parte B		0	0	
11	TMPTA	1576,43	17,52	Monómero acrílico
12	BMC806	19,04	0,21	Desespumante/Agente Humectante
13	GE241	3808,68	42,32	Carga
Total		9000	100	
	Primero NaOH 50 %	4,87		
	Segundo NaOH 50 %	3,65		

Procedimiento de Lote de Pasta de Preimpregnado de CIPS de 9000 gramos:

- 5 1. (Parte A) En una cuba de papel doble de 1 galón (3,8 litros), se pesan y mezclan las partes A-1 a A-9. Se añade A-10, se mezcla y se desgasifica la pasta resultante a vacío.
- 10 2. (Parte B) En una cuba de papel doble de 1 galón (3,8 litros), se pesan y mezclan las partes B-11 y B-12. A continuación, Se añade B-13, se mezcla y se desgasifica la pasta resultante a vacío.
- 15 3. A continuación, se añaden 4,87 g de NaOH al 50 % a la Parte A y se mezcla. Se permite que la mezcla alcance la exoterma y se aumenta la viscosidad de 5500 a > 11000 cps. Tras alcanzar la temperatura y viscosidad deseadas, se comienza la etapa 4.
- 20 4. Se añade el contenido de la Parte B a la Parte A en dos etapas. En la primera etapa, se continua la mezcla hasta lograr la viscosidad y la temperatura antes de la adición. En este momento, se añaden los componentes restantes de la Parte B a la mezcla de la Parte A/Parte B, y se mezcla hasta alcanzar la viscosidad y la temperatura observadas antes de la mezcla.
- 25 5. A continuación, se añaden 3,65 g de NaOH al 50 % y se mezcla durante 2 minutos antes del moldeo de la pasta avanzada sobre una película de Mylar® montada sobre una tabla de moldeo de preimpregnado.
- 30 6. Posteriormente, se nivela la muestra usando una barra de estirado, y se desgasifica por medio de vibración.
- 35 7. El sistema de moldeo gelifica en 6-7 minutos tras el moldeo. El preimpregnado resultante muestra un elevado grado de flexibilidad y podría doblarse repetidamente con ángulos de 180° sin fisuración o cuarteo.
- 40 Se forma una película del preimpregnado acabado con una lámina de cubierta de nailon para apilado y almacenamiento. Durante el uso, se retira la lámina de cubierta para exponer la superficie del preimpregnado para unión al sustrato. Se puede retener la lámina de cubierta Mylar® durante el foto-curado para proporcionar una barrera frente a oxígeno. Como alternativa, se puede retirar la lámina Mylar® y sustituirla por una película de revestimiento de moldeo in situ (basada en varias disoluciones de poli(acetato de vinilo) pulverizables o aptas para cepillado) que sirve como película de conformación de barrera frente a oxígeno. El procesado de estos revestimientos de preimpregnado ha demostrado que la película de moldeo proporciona una ventaja única e inesperada al proceso de CIPS. Parece que las películas in situ confieren planarización a la superficie de preimpregnado curado. Parece que estas películas planarizantes forman una superficie plana coherente durante el curado del material compuesto que se conserva tras el proceso de curado. Tras la retirada, se logra una superficie plana sobre el material compuesto curado que requiere un lijado mínimo para lograr el rendimiento superficial deseado. Las películas de este tipo mitigan los defectos tales como la "piel de naranja" observados como resultado de la contracción en la dirección Z bajo película de adhesión pobre tales como Mylar®.

Ejemplo 5B - Efecto de la Composición de Pasta sobre el Procesado de Preimpregnados

- 5 Las formulaciones que se presentan en la Tabla V se usan para preparar preimpregnados de lámina que se unen a sustratos de laminado decorativo de tablero de aglomerado usando un adhesivo epoxi de 2 componentes. Las construcciones posteriormente se curan usando una lámpara de halógeno de 500 vatios durante 12 minutos a una distancia de 8,5 pulgadas (21,6 cm) desde la cubierta de vidrio de la cara de la lámpara.

Tabla V

Componente	7277-176-1		7277-176-2		7277-176-3		7277-176-4	
	g	%	g	%	g	%	g	%
1848-10	2,02	13,63	2,11	14,15	3,93	13,30	3,93	14,27
TMPTA	4,00	26,98	4,00	26,82	8,00	27,08	7,50	27,23
1878-1	0,50	3,37	0,50	3,35	1,00	3,39	0,50	1,82
OE 431	8,00	53,97	8,00	53,64	16,00	54,16	15,00	54,47
I-819	0,06	0,37	0,06	0,37	0,11	0,37	0,11	0,40
L-256	0,07	0,47	0,07	0,46	0,14	0,47	0,14	0,51
Cat. aux.	0,11	0,74	0,11	0,74	0,22	0,74	0,22	0,80
NaOH 50 %	0,07	0,47	0,07	0,47	0,14	0,47	0,14	0,51
Total	14,82	100,00	14,91	100,00	29,54	100,00	27,54	100,00

- 10 Se usa el procedimiento siguiente para preparar las muestras de preimpregnado de CIPS usando las formulaciones de la Tabla V que posteriormente se usan para preparar materiales compuestos de recubrimiento para revestimientos de superficie sólida.

- 15 Los componentes de prepolímero se pesan en un vaso de precipitados Tripour® y se mezclan usando un mezclador vibratorio. Se añade OE 431 y se mezcla. Se añaden los componentes de foto-iniciador y peroxi-éster y se mezcla como se ha comentado con anterioridad. Se cataliza la mezcla de reacción usando la combinación comentada de catalizador auxiliar* e hidróxido de sodio al 50 %.

- 20 Se produce el catalizador auxiliar* (Cat-Aux) por medio de adición de 0,60 gramos de dimetilmalonato a un recipiente de 5 dracmas (8,9 gramos), posterior adición de 0,7 gramos de NaOH al 50 %, finalmente adición de 0,060 gramos de agua y mezcla.

- 25 Se somete la mezcla de reacción a mezcla continua durante la cual se apreció el espesado. En un punto de avance próximo al "punto de gel" de la pasta, se descarga la pasta sometida a espesado sobre una lámina de Mylar®. Se coloca una segunda película (película desprendible de nailon) sobre la parte superior de la pasta descargada y se lamina la masa de pasta hasta un espesor de lámina deseado.

- 30 Para las formulaciones experimentales, el punto final para el espesado se determina empíricamente y se varía con la composición de formulación y el sistema de catalizador de etapa-B. El "tiempo de mezcla" de la pasta depende de la cantidad y tipo de catalizador usado y la velocidad de agitación. La característica clave asociada al uso del sistema auxiliar de catalizador es la capacidad de la pasta de preimpregnado de moldeo para continuar el avance incluso tras la "expulsión" durante la formación de la lámina de preimpregnado.

- 35 La lámina de preimpregnado de moldeo continua el avance (etapa B) hasta un punto en el que la lámina desprendible se puede separar de forma limpia del preimpregnado. Este punto se conoce como tiempo de desprendimiento, que puede variar en cuanto a duración, en función de la velocidad de avance del preimpregnado tras la expulsión y su proximidad inicial al punto de gel de la pasta.

- 40 Preparación de Material Compuesto

- 45 Se une una sección de 2x2 pulgadas (5,1x5,1 cm) de preimpregnado 7277-176-4 que tiene un espesor de 110 milésimas de pulgada (2,8 mm) a un sustrato preparado usando una sección de 6x6 pulgadas (15,2x15,2 cm) de material compuesto convencional de laminado decorativo de tablero de aglomerado. Para lograr la unión, se retira la película apta para separación de una pieza de 2x2 pulgadas (5,1x5,1 cm) del preimpregnado. Se pre-mezcla una muestra de adhesivo epoxi de tiempo de sedimentación de 5 minutos de 2 componentes y se aplica a una superficie de material compuesto laminado decorativo con un espesor de aproximadamente 1,0 milésima de pulgada (0,02 mm). La cara expuesta del preimpregnado se coloca sobre al revestimiento adhesivo y se aplica presión para lograr el contacto estrecho de los adherentes. La mezcla se deja enfriar durante un período de 15 minutos. A continuación, se irradia la muestra a 8,5 pulgadas (21,6 cm) desde el vidrio de cubierta de una lámpara de halógeno de 500 vatios durante un período de 12 minutos. Se enfría la muestra y se cura bajo luz fluorescente normal durante 24 horas. La dureza de Barcol es > 50. Se somete a ensayo la muestra en cuanto a adhesión al sustrato y exhibe una adhesión excelente.

Se evaluaron el efecto del avance de la pasta en el momento del moldeo sobre la flexibilidad del preimpregnado y el

tiempo de desprendimiento durante la preparación del preimpregnado a partir de las formulaciones de la Tabla V. Se resumen estos datos en la Tabla VI.

Tabla VI

Efecto del Avance en la Expulsión sobre la Flexibilidad y el Tiempo de Desprendimiento				
NB 7277-	176-1	176-2	176-4	176-5
Grado de Avance en la Expulsión*	1-bajo	10-alto	F-intermedio	8-alto
Tiempo hasta el Desprendimiento (min.)	> 90	< 5	< 20	< 5
Flexibilidad	Buena	Moderada	Baja	Buena**
El grado de avance en la expulsión es una estimación del espesado de ramificación inducido por Adición de Michael con respecto a la cantidad de ramificación para lograr el punto de gel.				
* 1-bajo; 10-alto				
** La cantidad del grupo de reticulación (1878-1) disminuye de un 3,4 % a un 1,8 %.				

- 5 El tiempo hasta desprendimiento es una medida del tiempo para lograr el punto en el que se reduce la adherencia del preimpregnado suficientemente para permitir la retirada de la lámina desprendible.

Ejemplo 6 - Muestra de preimpregnado pigmentado

- 10 La Tabla VII presenta una fórmula típica para la pasta de CIPS pigmentada de color azul. La formulación de control no pigmentada es idéntica exceptuando que no contiene pigmento.

Tabla VII

Componentes	g	%	Descripción
Q6585/TMPTA (50 %/50 %)	21,15	22,95	Resina
PDO	0,33	0,36	Peroxi éster
TS	0,60	0,65	Mercaptano
I-819	0,48	0,52	Foto-iniciador
Tiourea	0,07	0,08	Aciltiourea
TMPDE	1,82	1,97	Éter dialílico
Pigmento Azul	0,10	0,11	Pigmento
OE 431	65,00	70,52	Carga
Aerosil® 100	2,62	2,84	Espesante
Total	92,17	100,00	

- 15 Con el fin de simular una instalación de parte superior de encimera real, se usan secciones de muestra de un laminado decorativo de tablero de aglomerado como sustrato con una capa de 0,1000 pulgadas (2,5 mm) de preimpregnado de CIPS unido al sustrato usando un adhesivo epoxi de 2 componentes en 5 minutos. Se preparan las muestras de pasta pigmentada y no pigmentada usando la fórmula presentada en la Tabla VII y el procedimiento usado en el Ejemplo 1. Estos se curan usando el aparato descrito en la Figura 4. Se preparan preimpregnados que
- 20 tienen un espesor de 100 milésimas de pulgada (2,5 mm) usando un proceso de laminado. Para lograrlo, una muestra de 5,0 gramos de la pasta de preimpregnado que se prepara a partir de la mezcla de la Tabla VII se conforma para dar lugar a una bola. Se coloca la bola entre dos láminas de una película de nailon separable y se lamina para dar lugar a un preimpregnado circular usando un pasador de laminado. Se logra el espesor deseado por medio del uso de espaciadores de 2-100 milésimas de pulgada (0,05 a 2,5 mm).
- 25 El preimpregnado formado de este modo es plano, con caras paralelas y de forma circular, con un diámetro de aproximadamente 1,5 pulgadas (3,8 cm). Se corta un bloque de muestra de 1,5x1,5 pulgadas (3,8x3,8 cm) a partir de una pieza de tablero de aglomerado con cara laminada decorativa comercial. Se usa el bloque como sustrato para proporcionar una simulación del sustrato real destinado al proceso comercial de curado in situ. Se aplica una capa de epoxi de 2 componentes de 5 minutos pre-mezclado a la superficie de laminado decorativo de la muestra de
- 30 ensayo con un espesor de 2-3 milésimas de pulgada (0,051-0,076 mm). Una cara del preimpregnado tiene una película retirada y el preimpregnado colocado sobre al adhesivo epoxi previamente aplicado, al tiempo que la cara restante se separa de su película y se cubre con una película de Mylar®, que se mantiene sobre la superficie de la muestra durante el curado. La película de Mylar® actúa como barrera frente a oxígeno. Se permite el curado de la unión de adhesivo del prototipo durante 5 minutos. Posteriormente se coloca la muestra a una distancia de 8,5

pulgadas (21,6 cm) desde la carga de una lámpara halógena de 500 vatios y se irradia. En el experimento descrito en el presente ejemplo, se irradian simultáneamente múltiples muestras. Con el presente método, se retiran las muestras durante el transcurso de la irradiación a intervalos prescritos. Estas muestras se cortan en transversal y se mide el grado de curado de manera directa. Además, se forma un pozo de termopar entre el preimpregnado y la superficie del sustrato de uno de los conjuntos de muestra, que permite la colocación de un termopar para evaluar la temperatura de interfaz del preimpregnado/sustrato durante el transcurso de la irradiación. Por lo tanto, se evalúan simultáneamente la temperatura y el perfil de curado en profundidad. En un experimento inicial, se llevó a cabo una comparación entre el curado con luz halógena de muestras pigmentadas y no pigmentadas de curado in situ. La Figura 5 representa los perfiles de temperatura observados para un preimpregnado no pigmentado curado a una distancia de 8,5 pulgadas (21,6 mm) durante un tiempo de 10 minutos. También se muestran dos muestras de preimpregnado pigmentados que se someten a ensayo durante tiempos de 10 y 20 minutos. Finalmente, se prepara una curva de perfil de temperatura para la muestra pigmentada curada a una distancia de 5 pulgadas (12,7 cm) desde la cara de la lámpara. La Figura 6 muestra los datos de conversión para las cuatro muestras.

Ejemplo 7 Preimpregnado Flexible-Rígido

Generalmente los métodos diseñados para producir preimpregnados de CIPS flexibles producen sistemas que son demasiado flexibles. Los fabricantes desean preimpregnados de CIPS que son aptos para conformación, pero que mantiene un nivel de rigidez que se aproxima al de la lámina decorativa.

El siguiente usa diacetoacetatos cristalinos para conferir atributos únicos de rendimiento a los sistemas de preimpregnado de CIPS. El rendimiento de las redes poliméricas espesantes de adición de Michael de CIPS puede mejorarse a través del uso de componentes espesantes cristalinos sometidos a prolongación de cadena. Éstos son componentes oligoméricos y monoméricos que se pueden añadir a los sistemas de resina de pasta de preimpregnado para mejorar las interacciones intercatenarias no ligadas en su estado polimerizado. En general, estos materiales proceden de componentes cristalinos de punto de fusión elevado que se pueden derivatizar para lograr actividad y compatibilidad en el proceso de espesado.

Para este ejemplo, el componente espesante sometido a prolongación de cadena es el diacetoacetato de bisfenol A hidrogenado. Derivados similares a partir de 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-dimetilciclohexano, norbornanodiolos y similares pueden proporcionar efectos beneficiosos similares. Por sí mismos, los aditivos espesantes cristalinos producen preimpregnados de CIPS espesados que podrían soportar una mejora con respecto a rigidez y flexibilidad. Esta propiedad se puede abordar por medio de la adición de un componente reactivo de flexibilización. Estos son materiales que son reactivos con la sustancia química espesante para formar enlaces más flexibles, lo que permite la consecución de un radio de plegado menor sin que se produzca el fallo del preimpregnado de CIPS durante la instalación. Para este ejemplo, el componente espesante reactivo es SR 610.

Los preimpregnados de CIPS producidos con la combinación anterior de los componentes de aditivo de espesante producen sistemas que son por un lado deformables sin ruptura y por otro, conservan rigidez elevada. Además, el moldeo de estas pastas de preimpregnado sobre la superficie plana/suave producen un preimpregnado capaz de mantener la planitud tras el curado de sus revestimientos de preimpregnado ligado a CIPS. Estos preimpregnados también muestran la aptitud de acabado superficial para mejorar la adhesión de unión del reverso y la planitud del producto final.

Ejemplo 7A; Preparación de lámina de preimpregnado flexible-rígida de 3x3 pies (0,91x0,91 m):

Proceso General de Preimpregnado:

Se preparan las partes A y B por medio de pesada de los componentes de resina identificados en la Tabla VIII en recipientes apropiados y adición de las respectivas cantidades de carga. Se añade el catalizador espesante (NaOH al 40 %) a la Parte A y se hace avanzar el sistema hasta la temperatura y la viscosidad deseadas. Posteriormente, se añade la pasta de Parte B a la pasta de Parte A y se permite que la reacción transcurra hasta la temperatura de moldeo prescrita. Se moldea la pasta sobre una mesa vibratoria y se extrae hasta un espesor usando una barra de estirado con separación de 0,125 pulgadas (3,2 mm). Se hace vibrar la lámina de pasta para retirar los gases retenidos. El proceso de maduración avanza hasta la etapa final de reticulación, que genera un preimpregnado manipulable y flexible. El ejemplo de lote de 5000 gramos descrito posteriormente en el Tabla VIII produce un preimpregnado suficientemente grande para revestir un área superficial de encimera de 4-6 pies cuadrados (0,4-0,6 metros cuadrados).

Tabla VIII

Descripción del Componente				
Parte A	Componente	g	%	Comentarios
1	1878-4	517,5	10,35	Donante de Michael
2	TMPTA	1035,3	20,71	Monómero acrílico
3	I-819	48,4	0,98	Foto-iniciador

Descripción del Componente				
Parte A	Componente	g	%	Comentarios
4	BMC806	21,0	0,42	Desespumante/Hu mectante
5	GE241	3110,7	6221	Carga
6	NaOH (40 %)	8,3	0,17	Catalizador
Parte B				
7	SR610	258,8	5,18	Poliéter acrílico
	Total	5000,0	100,0	

Procedimiento de Lote de Pasta de Preimpregnado de CIPS de 5000 g:

1. En una cuba de papel doble de 1 galón (3,8 litros) (Parte A), se pesan y mezclan las partes A-1 a A-4. Se añade la Parte A-5, se mezcla y se desgasifica a vacío.
2. En una cuba Tripour® de 400 ml (Parte B) se pesa la parte B-7 y se desgasifica a vacío.
3. Se añade la Parte A-6 a la Parte A con mezcla y se permite que la pasta alcance la exoterma a 33 °C. Tras alcanzar la temperatura deseada, se avanza a la etapa 4.
4. Se añaden los contenidos de la Parte B a la mezcla de la Parte A.
5. Se mezcla la combinación a una temperatura de pasta de 42 °C, se moldea sobre una tabla de estirado hasta un espesor de pasta de 100 milésimas de pulgada (2,5 mm) y posteriormente se somete a vibración para retirar los gases retenidos a partir de la película de pasta.

La lámina de pasta se deposita sobre una lámina de preimpregnado reticulada flexible en 4-6 minutos. El preimpregnado acabado no es pegajoso y se puede almacenar sin formación de película del reverso. Se puede retener la lámina de cubierta Mylar® durante el foto-curado para proporcionar una barrera frente a oxígeno. Como alternativa, se puede retirar la lámina Mylar® y se puede sustituir por una película de revestimiento de moldeo in situ que sirve como película de conformación de barrera frente a oxígeno tal y como se describe en la presente memoria con anterioridad.

Instalación: El sustrato es un panel de aglomerado de 2x2 pies (0,6x0,6 m) por 0,75 pulgadas (1,91 cm) de espesor que se ha reforzado sobre su perímetro con un marco adicional de reserva de aglomerado de 4,00x0,75 pulgadas (10,2x1,9 cm). El preimpregnado producido en el presente ejemplo se usa para formar un recubrimiento de superficie sólida sobre el sustrato. Esto se consigue aplicando en primer lugar un revestimiento uniforme de adhesivo epoxi de 2 componentes de 5 minutos a la superficie del sustrato usando una paleta serrada. Se permite que el adhesivo aplicado se adhiera antes de la aplicación del revestimiento al sustrato. En este ejemplo, se retiene la carga de Mylar® sobre la superficie del revestimiento para que actúe como una barrera frente a oxígeno durante el curado. Se aplica el preimpregnado por medio de contacto de un borde del preimpregnado con el sustrato y se lamina la superficie de contacto con un pasador de laminado de 1 pulgada (2,5 cm) de diámetro para extender el área de contacto. Este procedimiento evita la formación de regiones no ligadas provocadas por los huecos de aire. Tras la etapa de unión inicial, se lamina la superficie con un rodillo de acero de 3 pulgadas de diámetro (7,6 cm) y 50 libras (22,7 kg) para garantizar buen contacto y penetración del adhesivo. Se permite el reposo del material compuesto durante 1 hora para lograr el curado del adhesivo. A continuación, se coloca el material compuesto bajo luz exterior. El día estaba nublado, pero se logra una superficie de curado hasta una dureza de Barcol de 45-50 en 1 hora. Antes de la instalación del preimpregnado, se anota la desviación de la planaridad de forma del sustrato midiendo las desviaciones fuera del plano en las esquinas a partir de una superficie plana. Tras el curado, únicamente una esquina muestra una desviación mesurable (1 mm) a partir de las mediciones de planaridad de pre-curado. Este resultado confirma, en una observación preliminar, que la contracción en este sistema de preimpregnado rígido-flexible es mínima.

Ejemplo 7B: Evaluación de la contracción durante el curado de preimpregnado rígido-flexible

Se usa la formulación de la Tabla IX para producir un sistema de preimpregnado de CIPS.

Tabla IX

Parte A	Materiales	g	%	Descripción
1	1878-4	10,71	10,42	Donante de Michael
2	TMPTA	21,43	20,85	Aceptor de Michael
3	I-819	0,55	0,54	Foto-iniciador
4	L-256	0,42	0,41	Peroxi éster
5	GE 241	64,29	62,54	Carga

Parte A	Materiales	g	%	Descripción
6	NaOH 50 %	0,05	0,04	Catalizador de Michael
Parte B				
7	SR 610	5,35	5,2	Poliéter acrílico
	Total	102,8	100	
	Barcol	45		
	Contracción	0,83 milésimas de pulgada (0,02 mm)/pulgada (2,5 cm)		

Procedimiento de Lotes de Pasta de Preimpregnado Rígido-Flexible de CIPS de 100 gramos (basado en 7239-094):

1. En vaso de precipitados Tripour® de 100 ml se añaden los componentes A-1 a A-4 con mezcla.
 - 5 2. Se añade A-5 con mezcla y se desgasifica la pasta a vacío.
 3. Se añade A-6 y se mezcla la pasta. Se comienzan las mediciones de tiempo y temperatura.
 4. A 33 °C, Se añade B-7 con mezcla continuada.
 5. A 42 °C se descarga la pasta.
- 10 Se cuele la pasta anterior en el interior de un marco de aluminio de dimensión interior de 6x6 pulgadas (15,2x15,2 cm) de 100 milésimas de pulgadas (2,5 cm) de espesor pegado sobre una lámina de Mylar® montada con una cinta sobre una placa de vidrio. Se nivela la pasta usando vibración para producir un preimpregnado de lámina de espesor uniforme que asume las dimensiones interiores del marco de aluminio tras completar la etapa B de la pasta. A
- 15 continuación, se cubre la superficie expuesta del preimpregnado con una lámina de Mylar® y una segunda placa de vidrio. La lámina de preimpregnado formada de este modo madura hasta que el preimpregnado plegable adopta la forma del marco. La muestra se cura colocando el conjunto bajo luz solar directa durante un período de 15 minutos por cada lado del preimpregnado. Tras el curado, se enfría el conjunto y se marca el preimpregnado con puntos de referencia sobre el marco antes de retirar el mismo. El marco y los puntos correspondientes sobre el preimpregnado
- 20 curado se miden usando un instrumento de calibre digital. Las dimensiones desde el marco y el preimpregnado se comparan para determinar la contracción en el plano del preimpregnado durante el proceso de curado. La contracción es de 0,83 milésimas de pulgada (0,02 mm)/pulgada (2,5 cm). Se determina que la dureza de Barcol del preimpregnado curado es de 45.

Ejemplo 8: Preimpregnados de CIPS Casi Carentes de Impresión

25 Ejemplo 8A

Este enfoque para producir un preimpregnado de CIPS casi carente de impresión usa la Reacción de Michael desarrollada para el método de preimpregnado de moldeo de CIPS. En un experimento de verificación inicial, se

30 modifica la formulación de pasta de preimpregnado de método normal de "moldeo" elevando la cantidad de carga de un 50 % a un 70 %. A un valor de cantidad de carga de 50 %, el espesado es el resultado la adición de 0,10 g de hidróxido de sodio al 50 % por cada 100 g de la pasta de preimpregnado seguido de mezcla. La composición de pasta de carga al 50 % experimentó espesado hasta una composición carente de impresión. En la modificación usada en el presente ejemplo, la resina de Michael, un monómero de poliácrlato y una carga se combinan para

35 preparar una pasta que se modifica de forma adicional por medio de adición de un aditivo de foto-iniciador. Se logra un avance del sistema por medio de la adición incremental de material caustico seguido de amasado de la pasta para favorecer la reacción de espesado. La formulación de pasta usada se proporciona en la Tabla X.

Tabla X
7355-59

Componente	g	%	Descripción
1848-10	8,00	7,34	Donante de Michael
1878-1	1,00	0,92	Donante de Michael
TMPTA	15,00	13,76	Aceptor de Michael
OE 431	85,00	77,98	Carga
Total	109,00	100,00	

40 Antes de la adición del material caustico, se añaden 0,220 g de I-819 y 0,280 g de L-256 a la pasta con amasado. Se

añade gota a gota un total de 0,10 g de NaOH al 50 %. Se amasa la pasta durante un período de 15 minutos durante el cual el sistema se transforma en una pasta espesada y plástica. A continuación se conforma la pasta para dar lugar a una bola y se comprime hasta un espesor de 100 milésimas de pulgada (2,5 mm) entre dos láminas de película de nailon usando pletinas planas y topes. Al reposar durante la noche, la lámina de preimpregnado formada

5 aumenta en cuanto a resistencia a la impresión, pero mantiene la capacidad de deformación plástica. La tasa de espesado de preimpregnado avanzada formó una meseta a los 3 días, proporcionando de este modo un preimpregnado de CIPS plástico que tenía la aptitud de manipulación deseada. El preimpregnado se puede unir a un sustrato y se puede curar por medio de irradiación a un revestimiento de superficie sólida.

10 **Ejemplo 8B: Método de producción de preimpregnado casi carente de impresión de baja contracción.**

Tabla XI

7428-71-1				
n.º	Componente	g	%	Descripción
1	1878-4	2,00	4,47	Donante de Michael
2	TMPTA	6,00	13,40	Aceptor de Michael
3	NaOH 40 %	0,05	0,11	Catalizador de Michael
4	GE 241	15,00	33,50	Carga
5	SR610	2,00	4,47	Poliéter acrílico
6	GE 241	16,00	35,74	Carga
7	I-819	0,37	0,83	Foto-iniciador
8	L-256	0,30	0,67	Peroxi éster
9	NaOH 40 %	0,05	0,11	Catalizador de Michael
10	914 VE	3,00	6,70	Éster vinílico
11	Total	44,77	100,00	

Procedimiento:

- 15 1. Se añaden los componentes 1 y 2 a un vaso de precipitados de Tripour® con mezcla.
2. Se añade el componente 3 y se mezcla durante 1-2 minutos para iniciar la exoterma.
3. Se añade el componente 4 y se continua la mezcla hasta que la mezcla de reacción alcanza 28 °C. En este momento, se añade el componente 5 con mezcla hasta re-establecer la temperatura de reacción de 28 °C.
- 20 4. Se añaden los componentes 6, 7 y 8 de forma consecutiva con mezcla.
5. Se mezcla la pasta por medio de amasado debido a su elevada viscosidad. Se añadió lentamente el componente 10 y se amasó hasta que la pasta espesó hasta una consistencia de tipo pasta. (Nota: en este momento, la pasta exhibe una reacción exotérmica, elevándose la temperatura de la pasta a > 30 °C).
- 25 6. Se lamina la pasta espesada para dar lugar a una bola y se aplana hasta un espesor uniforme de 100 milésimas de pulgada (2,5 mm) entre dos películas plásticas. El preimpregnado continua el espesado hasta una consistencia casi carente de impresión, logrando una lectura de penetrómetro de bola de > 90 en 3-5 días.

El preimpregnado anterior experimenta curado fácilmente hasta una dureza de Barcol > 50 en 10-15 minutos bajo una fuente de luz halógena de 500 vatios cuando se reviste con una película apropiada de barrera frente a oxígeno.

30 Este ejemplo describe pastas de preimpregnado de CIPS que se espesan hasta preimpregnados termoplásticos de CIPS que son casi carentes de impresión usando Adición de Michael y otras químicas de espesado. En este ejemplo, se añaden sistemas de donante de Michael a las pastas preparadas a partir de resinas reactivas y cargas. Estas se pueden preparar por medio de desgasificación de mezclas de baja viscosidad para producir pastas de bajo contenido de huecos. A continuación se pueden conformar para dar lugar a preimpregnados plásticos de lámina flexibles, que posteriormente se espesan de forma latente para proporcionar sistemas casi carentes de impresión.

Ejemplo 8C

40 Este ejemplo demuestra un método de producción de pastas de CIPS de Michael que se pueden espesar de forma adicional y reactiva para producir sistemas de preimpregnado plástico de CIPS. Este ejemplo implica la preparación de componentes de pasta de preimpregnado de CIPS reactivos que también se pueden usar para espesar las pastas convencionales de preimpregnado de CIPS.

Pasta de Ejemplo 8C1: A Pasta típica de espesado de Michael

Tabla XII

7355-41				
n.º	Componente	g	%	Descripción
1	1848-10	8,00	7,53	Donante de Michael
2	1878-1	1,00	0,94	Donante de Michael
3	TMPTA	15,00	14,11	Aceptor de Michael
4	OE 431	30,00	28,23	Carga

7355-41				
n.º	Componente	g	%	Descripción
5	I-819	0,22	0,21	Foto-iniciador
6	L-256	0,28	0,26	Peroxi éster
7	Cat. aux.	0,44	0,41	Catalizador de Michael
8	NaOH 50 %	0,28	0,26	Catalizador de Michael
9	OE 431	51,06	48,04	Carga
	Total	106,28	100,00	
	Carga	81,06	76,27	

Procedimiento para la preparación de pasta 8C-1:

1. Se mezclan los componentes 1-6.
- 5 2. Se añade el componente 9 para completar el espesado inicial.
3. Se continúa la mezcla de la pasta hasta lograr una consistencia de masilla gruesa. En este momento, todo el espesado es el resultado de la adición de carga; el espesado reactivo únicamente resulta tras la adición de catalizador al sistema de pasta.
- 10 4. Se añaden los componentes de catalizador 7 y 8 con mezcla inmediatamente antes de la mezcla de la combinación de la pasta descrita en el siguiente procedimiento para la preparación de preimpregnado de CIPS casi carente de impresión.

Se mezcla la pasta 8C-1 de espesado de Michael con cantidades de la masilla de pasta plástica de CIPS tradicional descrita en 8C-2.

15

Pasta de Ejemplo 8C-2: Pasta plástica de CIPS tradicional:

La Tabla XIII presenta una formulación típica de la masilla de pasta plástica tradicional.

20

Tabla XIII				
7239-033				
n.º	Componente	g	%	Descripción
1	TMPTA/7221 (50 %/50 %)	1125,00	25,09	Resina de Base
2	PDO	4,80	0,11	Peroxi éster
3	I-819	7,70	0,17	Foto-iniciador
4	Tiourea	0,69	0,02	Aciltiourea
5	GE 241	3285,00	73,27	Carga
6	Aerosil® 100	60,00	1,34	Espesante
	Total	4483,19	100,00	

Procedimiento para 8C-2:

1. Se introducen los componentes 1-4 en un mezclador de tiras y se mezcla.
- 25 2. Se añade lentamente el componente 5 con mezcla.
3. Se añade el componente 6 con mezcla para completar la pasta plástica tras mezclar hasta condiciones de homogeneidad.
4. Se descarga la pasta y se aplana en láminas, se almacena en condiciones de refrigeración (0 °C).

30 Ejemplo 8C-3: aditivo de pasta reactivo

Se añaden 20 gramos de TMPTA y 10 gramos de EAA a un vaso de precipitados Tripour®. Se inicia la reacción a través de la adición de 1 gota de NaOH al 20 %. La reacción tiene un largo período de inducción, pero se volvió muy exotérmica. Se mantiene la temperatura por debajo de 60 °C por medio de enfriamiento con un baño de hielo (con la retirada de muestra periódica para mantener la exoterma). El producto resultante es un líquido altamente viscoso sin componente de gel. Opcionalmente, se puede extender la mezcla de resina con una carga de OE 431 (30-50 % en peso) para facilidad de manipulación.

35

Procedimiento para preparar un preimpregnado termoplástico de CIPS espesado de forma reactiva casi carente de

impresión:

Este proceso se logra por medio de mezcla reactiva de los componentes 8C-1, 8C-2 y 8C-3 usando el siguiente procedimiento:

- 5 Se modifican 1,60 gramos de 7239-033 (pasta 8C-2) por medio de adición de 4 gramos de 1848-10 y 10 gramos de OE 431 a la pasta. Esto se logra por medio de amasado a mano de la pasta. Pasta Designada A.
 2. 7355-41 catalizada designada (pasta 8C-1) como Pasta B.
 Se añaden 3,1 gotas de NaOH al 50 % a 30 gramos de Pasta A y se amasa durante 5 minutos (el sistema alcanza la exoterma).
- 10 Se añaden 4,1 gotas de NaOH al 50 % a 30 gramos de Pasta B con amasado (el sistema alcanza la exoterma)
 5. Se añade la mitad de la Pasta A (modificado en la Etapa 3) a 30 gramos de la Pasta B y 1 gota de NaOH al 50 %, y posteriormente se mezcla.
 6. Se añade el resto de la Pasta A a la mezcla con una gota adicional de NaOH al 50 % con mezcla continuada.
 Se añaden 7,10 gramos de la mezcla reactiva TMPTA/EAA (pasta 8C-3) a la combinación de pasta descrita en la
- 15 etapa 6 y se añaden dos gotas más de NaOH al 50 % con mezcla hasta que la pasta se encuentra caliente al tacto.
 8. Se separa la pasta en 5 bolas de igual tamaño, y se coloca sobre una película de nailon montada sobre una pletina en una configuración equivalente al punto-5 sobre una boquilla. Se coloca una segunda película sobre la parte superior de la configuración y se comprime la pasta entre dos pletinas. Se comprime la pasta hasta un
- 20 espesor de 0,125 pulgadas (3,2 mm) usando topes-barra. En este momento, se puede separar la película desprendible y se sustituir para crear una parte superior suave y una cara inferior del preimpregnado. El preimpregnado experimentó espesado en reposo para proporcionar un preimpregnado rígido y resistente a la impresión que es plásticamente deformable y capaz de lograr curvaturas de radio pequeño. Un penetrómetro de bola (comercializado con el nombre de Dispositivo de Ensayo de Dureza Verde NO 473 (B) Scale by Dietert Foundry Testing Equipment Inc.) muestra la resistencia a la impresión del preimpregnado que aumenta desde
- 25 una lectura de 40 a > 98 en la escala de marcación del penetrómetro que se encuentra a temperatura ambiente durante 3 días. El preimpregnado maduro es susceptible de unirse por medio de un adhesivo termoestable a sustratos rígidos antes del curado, y se podría curar por vía térmica o fotolítica. El preimpregnado termoplástico descrito de este modo es susceptible de fusión por medio de aplicación de presión en estado no curado, antes
- 30 del curado, para lograr una unión de superficie sólida sin juntas en estado curado.

Los preimpregnados de CIPS casi carentes de impresión tienen las siguientes ventajas clave:

- 35 1. Siendo plásticos, dichos preimpregnados se pueden fundir en la instalación para proporcionar uniones sin juntas para las instalaciones.
 2. Son posibles niveles de carga muy elevados, rebajando el coste del preimpregnado.
 3. Los preimpregnados de alta viscosidad de este tipo, con volúmenes de resina bajos, tiene un bajo potencial de contracción.
 4. La adición de una parte de la carga a la resina produce una pasta fluida que se puede desgasificar. El
- 40 espesado de la pasta puede proporcionar una viscosidad de pasta suficiente para resistir la captación adicional de aire. El resto de la carga se puede añadir a la pasta seguido de desgasificación bajo cizalladura y vacío para producir una pasta de bajo contenido de huecos.
 5. Los sistemas de mezcla tales como el Mezclador Reedco, que son capaces de generar áreas de elevada interfaz de pasta-aire durante el ciclo de mezcla de la pasta, pueden proporcionar pastas de bajo contenido de
- 45 huecos apropiadas para preparar preimpregnados de superficie sólida de CIPS.

Ejemplo 9: Preimpregnados de CIPS Producidos Usando Espesado Reactivo de Uretano. Ejemplo 9A

- 50 Este ejemplo demuestra un método de producción de pasta de CIPS que usa un proceso de espesado de generación de poliuretano que produce un preimpregnado termoestable o plástico de CIPS espesado. La Tabla XIV presenta una formulación de pasta que usa un espesante de uretano para proporcionar un nivel de espesado necesario para la manipulación del preimpregnado.

Tabla XIV
7428-47

n.º	Componente	g	%	Descripción
1	TMPTA	6,00	23,20	Monómero reactivo
2	D N330A	2,00	7,73	Poliisocianato
3	Vorinol 800	1,00	3,87	Poliol activado
4	Zolidine MS	0,50	1,93	Agente de neutralización de agua
5	I-819	0,18	0,70	Foto-iniciador

7428-47				
n.º	Componente	g	%	Descripción
6	T-12	0,18	0,70	Catalizador de uretano
7	GE 241	16,00	61,87	Carga
	Total	25,86	100,00	

Procedimiento de Ejemplo 9A:

1. Se introducen los componentes 1, 3, 4 y 5 en un vaso de precipitados Tripour® y se mezcla.
2. Se añade el componente 7 con mezcla.
3. Se añaden los componentes 2 y 6 con mezcla. La medición del tiempo de reacción y la temperatura comienzan en este momento.
4. Tras aproximadamente 17 minutos a una temperatura de pasta de 36-38 °C, la pasta se moldea sobre una película de Mylar® y se comprime hasta un espesor objetivo (100 milésimas de pulgada (2,5 mm) usando una segunda película, barra-topes y una pletina plana.
5. El preimpregnado formó geles en 10 minutos, después de lo cual las películas se pueden separar para revelar un preimpregnado de baja adherencia flexible apropiado para su uso como revestimiento de superficie sólida.

Con el fin de producir un material compuesto curado, se mantiene el ejemplo entre las láminas Mylar® y se cura a la luz solar durante 1 hora. El panel de superficie sólida de CIPS producido de este modo tiene una dureza de Barcol con un valor promedio de 35.

Ejemplo 10: Preimpregnados de CIPS Producidos Usando Espesado Reactivo de Epoxi

20 Ejemplo 10A

Este ejemplo proporciona un método de producción de un preimpregnado de CIPS usando espesado reactivo de epoxi. En este método, se somete a pre-reacción un monómero de diepoxi (EPON™ 828) con una amina que tiene funcionalidad de amina tanto primaria como secundaria (DETA). El producto resultante sometido a prolongación de cadena tiene una funcionalidad de amina secundaria a partir de los grupos de amina secundaria de la poliamina y los formados por medio de reacción de los grupos de amina primaria presentes con los grupos epóxido del monómero de epoxi. En una etapa posterior del proceso de maduración de pasta, se añade un monómero de poliácrlato foto-reactivo a la mezcla de reacción. Las funcionalidades acrílicas reaccionaron con cualesquiera grupos de amina primaria restantes a través de Adición de Michael para proporcionar el espesado adicional de la pasta. La adición latente del monómero epoxi produce la formación de una red de reticulación final a través de la reacción de los grupos de amina secundaria con los grupos de diepoxi epóxido. La secuencia de reacción anteriormente mencionado proporciona la formación de una red polimérica reticulada que proporciona un preimpregnado de CIPS.

La Tabla XV presenta una formulación de pasta que utiliza espesado reactivo de epoxi.

Tabla XV

7428-66				
n.º	Componente	g	%	Descripción
1	E828	5,00	9,21	Monómero epoxi
2	SR610	2,00	3,68	Poliéteracrilato
3	GE 241	14,00	25,78	Carga
4	DETA	0,50	0,92	Poliamina
5	TMPTA	5,00	9,21	Monómero poliacrílico
6	DETA	0,60	0,92	Poliamina
7	GE 241	10,00	18,42	Carga
8	TMPTA	5,00	9,21	Monómero poliacrílico
9	GE 241	10,00	18,42	Carga
10	E828	2,00	3,68	Monómero epoxi

7428-66				
n.º	Componente	g	%	Descripción
11	I-819	0,30	0,55	Foto-iniciador
	Total	54,30	100,00	
	Carga	34,00	62,62	

Procedimiento de Ejemplo 10A:

1. Se introducen los componentes 1, 2, y 3 en un vaso de precipitados Tripour® y se mezcla.
 2. Se añade el componente 4 con mezcla permitiendo que el sistema avance a través de la incorporación de amina y acrilato en el prepolímero. La reacción de prolongación de cadena viene indicada por medio de la generación de viscosidad y la eliminación de fibras.
 3. Se añaden los componentes 5 y 6, permitiendo la incorporación de la amina y el acrilato en el prepolímero usando el punto final definido en la Etapa 2.
 4. Se añaden consecutivamente los componentes 7, 8 y 9 para hacer avanzar y espesar la pasta.
 5. Se añade el componente 10 para proporcionar el avance de la pasta hasta la etapa de moldeo de preimpregnado.
 6. Se añade el componente 11 durante el período de avance descrito en la Etapa 4.
 7. Se moldea la pasta (cuando se logra viscosidad y eliminación de fibras) sobre una lámina uniforme formada entre dos láminas de Mylar® usando espaciadores. Se permite que el moldeo se mantenga inalterado hasta que se forma una red gelificada.
 8. El preimpregnado gelificó 60 minutos después del moldeo, momento en el que pueden separar las películas para revelar un preimpregnado flexible de baja adherencia apropiado para curado hasta obtener un revestimiento de superficie sólida usando radiación visible.
 9. En este ejemplo, el preimpregnado formado en la Etapa 8 se retira de la película portante, se reviste sobre ambos lados con una película de moldeo de barrera frente a oxígeno bajo una lámpara halógena de 500 vatios durante 30 minutos para proporcionar un material compuesto de superficie sólida curado y plano (indicativo de baja contracción) que exhibe una dureza de Barcol > 35.
- Esto es un ejemplo de un preimpregnado de CIPS formado usando química de espesado con epoxi. Se demuestra que se pueden producir preimpregnados flexibles carentes de impresión susceptibles de curado por radiación para obtener preimpregnados útiles de superficie sólida. La resina polimérica intermedia específica producida en este ejemplo consiste en una epoxi-amina que se somete a reacción con monómeros poliacrílicos a través de adición de Michael.

Ejemplo 11: Preimpregnados de CIPS Producidos Mediante Aumento de Tenacidad con Poli(meta)acrilato.

Ejemplo 11A

- Este ejemplo demuestra un método para producir una pasta de CIPS que incorpora polímeros de aumento de tenacidad de alto peso molecular que son susceptibles de maduración hasta obtener preimpregnados de CIPS flexibles/reticulados o termoplásticos que exhiben tenacidad mejorada en su estado curado. La Tabla XVI presenta una formulación de pasta que incorpora PMMA como agente de aumento de tenacidad.

Tabla XVI

7428-72				
n.º	Componente	g	%	Descripción
1	PMMA	4,70	4,77	Polimetilmetacrilato,
2	1878-4	9,50	9,63	Donante de Michael
3	TMPTA-1	14,00	14,20	Aceptor de Michael
4	OE 431-1	28,00	28,40	Carga
5	NaOH 20 %	0,25	0,25	Catalizador de Michael
6	TMPTA-2	14,00	14,20	Aceptor de Michael
7	OE 431-2	28,00	28,40	Carga
8	I-819	0,15	0,15	Foto-iniciador

7428-72				
n.º	Componente	g	%	Descripción
	Total	98,60	100,00	
	Carga	56,00	56,80	

Procedimiento de Ejemplo 6A:

1. Se pesa el componente 1 en un vaso de precipitados de vidrio de 50 ml y se calienta hasta fusión.
2. Se añade el componente 2 con calor y mezcla para lograr una masa fundida homogénea.
3. Se añade el componente 3 con mezcla y posteriormente se añade el componente 4 para lograr una pasta de preimpregnado de CIPS.
4. Se añade el componente 5 y se mezcla hasta alcanzar el espesado en una pasta de viscosidad elevada.
5. Se añaden los componentes 6, 7 y 8 consecutivamente y se mezclan hasta alcanzar la viscosidad de moldeo.
6. Se moldea la pasta entre dos láminas de Mylar® y se deja madurar hasta obtener un preimpregnado manipulable.

Ejemplo 12: Efecto de la Composición de Preimpregnado de CIPS y Aditivos sobre la Contracción en el Plano durante el Curado

Ejemplo 12A

El sistema de baja contracción se logró por medio de adición de aditivo y oligómero.

La Tabla XVII muestra formulaciones de baja contracción que contienen E828 y que difieren en el tipo de aditivo de oligómero usado:

Tabla XVII

7239-090						
	Parte A	1		2		
n.º	Componente	g	%	g	%	Descripción
1	1848-10	1,80	1,92	1,80	1,91	Donante de Michael
2	1878-1	1,50	1,60	1,50	1,59	Donante de Michael
3	1878-4	1,50	1,60	1,50	1,59	Donante de Michael
4	E828	2,00	2,13	2,00	2,12	Monómero epoxi
5	SR415	1,00	1,07	1,00	1,06	Monómero acrílico
6	HDDA	1,50	1,60	1,50	1,59	Monómero acrílico
7	BMC 806	0,23	0,24	0,23	0,24	Desespumante/Agente Humectante
8	I-819	0,37	0,39	0,37	0,39	Foto-iniciador
9	L-256	0,30	0,32	0,30	0,32	Peroxi éster
10	GE 241	28,00	29,82	28,00	29,73	Carga
11	NaOH 50 %	0,08	0,09	0,08	0,08	Catalizador de Michael
	Parte B					
12	TMPTA	4,63	4,93	0,00	0,00	Aceptor de Michael
13	CN968	8,75	9,32	0,00	0,00	Acrílico de uretano
14	SR9035	0,00	0,00	13,68	14,52	Monómero acrílico
15	BMC 806	0,23	0,24	0,23	0,24	Desespumante/Agente Humectante
16	GE 241	42,00	44,73	42,00	44,59	
	Total	93,89	100,00	94,19	100,00	

ES 2 693 038 T3

Se usa el siguiente procedimiento para preparar los preimpregnados anteriores;

1. Se mezclan todos los componentes en la Parte A, excepto el componente 11, en un vaso de precipitados Tripour®.
2. Se mezclan todos los componentes de la Parte B en una segundo vaso de precipitados.
3. Se desgasifican ambas Partes A y B a vacío.
4. Se añade una gota (80 mg) de NaOH al 50 % (componente 11) a la Parte A y se mezcla.
5. Se mezcla la parte A hasta lograr una temperatura de 29 °C.
6. Se añade una mitad de la mezcla de la Parte B al vaso de precipitados que contiene A y se mezcla hasta lograr una temperatura de 31,0-31,5 °C.
7. Se añade el resto de la Parte B a la mezcla A-B.
8. Se permite el aumento de la temperatura de la mezcla hasta 31,5-31,9 °C y se moldea.

La Tabla XVIII presenta los datos de contracción y Barcol para 7239-090-1 y -2.

Tabla XVIII

Datos de contracción/Barcol		
7239-090	-1	-2
Contracción	0,42 milésimas de pulgada (0,02 mm)/pulgada (2,5 cm)	0,58 milésimas de pulgada (0,02 mm)/pulgada (2,5 cm)
Barcol	40	0

- 25 Parece que E828 y CN968 son factores clave para lograr una baja contracción. El uretano permite al sistema lograr un buen desarrollo de Barcol junto con baja contracción.

Ejemplo 12B: El sistema de baja contracción se logró por medio de adición de aditivo E828.

- 30 La Tabla XIX muestra dos formulaciones de preimpregnado de CIPS, una de las cuales contiene E828 y la otra sin el E828.

Tabla XIX

7239-092

7239-092						
	Parte A	1		2		
n.º	Componente	g	%	g	%	Descripción
1	1878-12	1,35	3,07	1,35	3,00	Donante de Michael
2	1878-1	0,05	1,14	0,50	1,11	Donante de Michael
3	E828	0,00	0,00	1,00	2,22	Monómero epoxi
4	SR61 0	3,50	7,96	3,50	7,78	Poliéter acrílico
5	I-819	0,16	0,36	0,16	0,36	Foto-iniciador
6	L-256	0,18	0,41	0,18	0,40	Peroxi éster
7	GE 241	8,00	18,19	8,00	17,79	Carga
8	BMC 806	0,12	0,27	0,12	0,27	Desespumante/Agente Humectante
9	NaOH 30 %	0,04	0,09	0,04	0,09	Catalizador de Michael
	Parte B					
10	TMPTA	8,00	18,19	8,00	17,79	Aceptor de Michael

7239-092						
	Parte A	1		2		
n.º	Componente	g	%	g	%	Descripción
11	BMC 806	0,12	0,27	0,12	0,27	Desespumante/Agente Humectante
12	GE 241	22,00	50,03	22,00	48,92	Carga
	Total	43,97	100,00	44,97	100,00	

La Tabla XX presenta la contracción y el desarrollo de dureza de Barcol.

Procedimiento de preparación de preimpregnados 7239-092-1 y-2:

- 5 1. Se mezclan todos los componentes en la Parte A, excepto el componente 9, se añaden a un vaso de precipitados Tripour® con mezcla.
2. Se añaden todos los componentes de la Parte B en un segundo vaso de precipitados con mezcla.
3. Se desgasifican ambas Partes A y B a vacío.
- 10 4. Se añade una gota (60 mg) de NaOH al 30 % a la Parte A y se mezcla.
5. Se mezcla la parte A hasta lograr una temperatura de 28,0 a 28,5 °C.
6. Se añade una mitad de la Parte B a la Parte A con mezcla hasta lograr una temperatura de 29,0-29,2 °C.
7. El resto de la Parte B se añade y se mezcla hasta lograr una temperatura de 31,5-31,9 °C y posteriormente se moldea mientras dura la maduración.

Tabla XX

Datos de contracción/Barcol		
7239-090	-1	-2
Contracción	4,25 milésimas de pulgada (0,02 mm)/pulgada (2,5 cm)	1,67 milésimas de pulgada (0,02 mm)/pulgada (2,5 cm)
Barcol	48	30

Conclusión:

- 20 La adición de E828 disminuye la contracción X-Y durante el foto-curado en los sistemas de preimpregnados de CIPS anteriores.

Ejemplo 12C: Elevado Grado de Pre-reacción de Preimpregnado de CIPS.

- 25 Se forman estos preimpregnados con un elevado nivel de reticulación en la etapa-B de preimpregnado de forma que se minimiza la contribución a la etapa de adición de radicales y contracción elevada.

Se usa la formulación de la Tabla XXI para producir un sistema de preimpregnado de CIPS.

30

Tabla XXI

7239-094				
	Parte A			
n.º	Componente	g	%	Descripción
1	1878-4	10,71	10,42	Donante de Michael
2	TMPTA	21,43	20,85	Aceptor de Michael
3	I-819	0,55	0,54	Foto-iniciador
4	L-256	0,42	0,41	Peroxi éster
5	GE 241	64,29	62,54	Carga
6	NaOH 40 %	0,05	0,04	Catalizador de Michael
	Parte B			
7	SR610	5,35	5,20	Poliéter acrílico

7239-094				
Parte A				
n.º	Componente	g	%	Descripción
	Total	102,80	100,00	
	Barcol	45		
	Contracción	0,83 milésimas de pulgada (0,02 mm)/pulgada (2,5 cm)		

Procedimiento de preparación de preimpregnados 7239-094:

- 5 1. Se mezclan todos los componentes en la Parte A, excepto el componente 6, se añaden a un vaso de precipitados Tripour® con mezcla.
 2. Se añaden todos los componentes de la Parte B en un segundo vaso de precipitados con mezcla.
 - 10 3. Se desgasifican ambas Partes A y B a vacío.
 4. Se añade una gota (50 mg) de NaOH al 40 % a la Parte A y se mezcla.
 5. Se mezcla la parte A hasta lograr una temperatura de 32,5-33,5 °C.
 - 15 6. Se añade toda la Parte B a la Parte A hasta lograr una temperatura de 40-42 °C.
 7. Posteriormente se moldea el producto.
- Se cuele la pasta en el interior de un marco de aluminio para proporcionar una muestra para medir la contracción. Se cura el preimpregnado usando el método de determinación de contracción prescrito. El preimpregnado curado proporciona contracción de 0,83 milésimas de pulgada (0,021 mm)/pulgada (2,5 cm) y una dureza de Barcol de 45.

Ejemplo 12D: Elevado Grado de Pre-reacción del Preimpregnado de CIPS - Segundo Ejemplo.

- 25 Se prepara un segundo ejemplo que tiene un elevado nivel de reticulación en la etapa B de preimpregnado y se somete a ensayo para rendimiento de contracción.
Se usa la formulación de la Tabla XXII para producir un sistema de preimpregnado de CIPS.

Tabla XXII

7239-093				
n.º	Componente	g	%	Descripción
1	TMPTA	12,00	35,88	Aceptor de Michael
2	OE 431	17,00	50,83	Carga
3	I-819	0,40	1,20	Foto-iniciador
4	BMC 806	0,10	0,30	Desespumante/Agente Humectante
5	AATMP	1,20	3,59	Donante de Michael
6	EAA	2,70	8,07	Donante de Michael
7	NaOH 40 %	0,05	0,13	Catalizador de Michael
	Total	33,45	100,00	
	Barcol	40		
	Contracción	0,96 milésimas de pulgada (0,02 mm)/pulgada (2,5 cm)		

30 Procedimiento de preparación de preimpregnados 7239-094:

1. Se añaden los componentes 1-4 a un vaso de precipitados Tripour® y se desgasifica a vacío.

2. Se añaden los componentes 5 y 6 al vaso de precipitados y se mezcla.
3. Se añade una gota (50 mg) de NaOH al 40 % y se mezcla.
4. Se mezcla la pasta hasta lograr una temperatura de 32,5-33,5 °C y se observa la eliminación de fibras de la pasta que indica una elevada prolongación de cadena.

Se cuele la pasta en el interior de un marco de aluminio de 6x6 pulgadas (15,2x15,2 cm) para proporcionar una muestra para medir la contracción. Se cura el preimpregnado usando el método de determinación de contracción prescrito. El preimpregnado curado proporciona contracción de 0,96 milésimas de pulgada (0,021 mm)/pulgada (2,5 cm) y una dureza de Barcol de 40.

Ejemplo 13: Preimpregnado de CIPS Flexible Formado Usando un Proceso por Etapas y Agentes de Enlace de Donante de Michael Monomérico.

Ejemplo 13A:

El presente ejemplo usó una variación del Proceso de Preimpregnado por Etapas de CIPS. En el presente ejemplo, se prepara un polímero de adición de Michael sometido a prolongación de cadena en una reacción de pasta de etapa-A entre un monómero de diacrilato y un donante de Michael monomérico capaz de unir dos grupos acrílicos. En una segunda etapa, se añade una pasta de etapa-B que contiene un monómero con funcionalidad de poliácrlato a la pasta-A reactiva con mezcla. Se permite que la pasta resultante madure hasta su viscosidad de expulsión, momento en el que la pasta de preimpregnado se moldea para dar lugar a una lámina que avanza de forma adicional hasta un estado carente de impresión, proporcionando un preimpregnado de CIPS apropiado para manipulación.

La Tabla XXIII describe la composición de formulación para este Ejemplo.

Tabla XXIII

7355-121				
Parte A				
n.º	Componente	g	%	Descripción
1	HDDA	3,00	7,09	Aceptor de Michael
2	EAA	3,00	7,09	Donante de Michael
3	GE 241	15,00	35,43	Carga
4	I-819	0,12	0,28	Foto-iniciador
5	L-256	0,12	0,28	Peroxi éster
6	BMC 806	0,50	1,18	Desespumante/Agente Humectante
7	NaOH 50 %	0,10	0,24	Catalizador de Michael
Parte B				
8	TMPTA	5,00	11,81	Aceptor de Michael
9	BMC 806	0,50	1,18	Desespumante/Agente Humectante
10	GE 241	15,00	35,43	Carga
	Total	42,34	100,00	

Procedimiento:

1. Se introducen los primeros seis componentes de la Parte A en un vaso de precipitados Tripour® con mezcla.
2. Se mezclan todos los componentes de la Parte B en un segundo vaso de precipitados.
3. Se mezclan los contenidos de cada vaso de precipitados y se desgasifica a vacío.
4. Se añade el séptimo componente de la Parte A al vaso de precipitados A.
5. Se mezcla la parte A hasta lograr una temperatura de 35 °C. La reacción de EAA y HDDA genera un nivel elevado de prolongación de cadena.
6. Se añade una mitad de los contenidos del vaso de precipitados B al vaso de precipitados A y se mezcla hasta lograr una temperatura de 35 °C.
7. Se añaden los contenidos del vaso de precipitados A al resto de los contenidos del vaso de precipitados B y se mezcla hasta que el sistema logra la viscosidad de expulsión deseada, como viene indicado por medio de la eliminación de fibras de la pasta.
8. Posteriormente, se cuelean los contenidos en el interior de un marco de aluminio, y se someten a vibración para retirar los huecos.

El sistema gelifica tras reposo durante la noche para formar un preimpregnado flexible. El preimpregnado se pudo doblar alrededor de un mandril de 1 pulgada (2,5 cm) y se mantuvo con esa configuración durante la noche sin fisuración o cuarteo. En un experimento del control, se llevó a cabo el procedimiento anterior añadiéndose todos los componentes a un vaso de precipitados individual seguido de mezcla. Tras la adición del material caustico, se hacen avanzar los contenidos hasta viscosidad de moldeo y se cuelean en el interior de un marco de aluminio. En el

experimento de control, la flexibilidad del preimpregnado hasta fallo del material compuesto es muy baja, como viene indicado por medio de la ruptura inmediata del material compuesto tras plegado alrededor de un mandril de 1 pulgada (2,5 cm). El presente experimento indica que un proceso de 2 etapas da lugar a un preimpregnado mucho más tenaz, como resultado de la reacción de prolongación de cadena de la Etapa A inicial.

5

Ejemplo 13B:

En la presente variación del Ejemplo 13A, se sustituye una parte de EAA por un polímero de poliéster de donante de electrones basado en dimetilmalonato y éteres de diol (1878-1). La Tabla XXIV muestra la formulación revisada.

10

Tabla XXIV

7355-122				
Parte A	Componente	g	%	Descripción
1	HDDA	3,00	6,88	Monómero acrílico
2	EAA	2,75	6,31	Acetoacetato de etilo
3	1878-1	0,50	1,15	Donante de Michael
4	GE 241	15,00	34,41	Carga
5	I-819	0,12	0,28	PI
6	L-256	0,12	0,28	Peróxido
7	BMC 806	1,00	2,29	Desespumante/Humectante
8	NaOH 50 %	0,10	0,23	Catalizador de Michael
Parte B				
9	TMPTA	5,00	11,47	Monómero acrílico
10	BMC 806	1,00	2,29	Desespumante/Humectante
11	GE 241	15,00	34,41	Carga
	Total	43,59	100,00	

El procedimiento del Ejemplo 13A se usa en la composición del Ejemplo 13B, añadiéndose 1878-1 a la etapa A del proceso. El sistema gelifica en menos de 30 minutos tras la expulsión. El preimpregnado tiene una flexibilidad equivalente a la del preimpregnado del ejemplo 13A.

15

Resumen de los resultados:

1. Se pueden producir preimpregnados flexibles a niveles elevados (70 % de sólidos) de cargas granulares usando donantes de Michael monoméricos y acrilatos polifuncionales,
2. Los preimpregnados resultantes contienen oligómeros altamente avanzados con funcionalidad acrílica colgante. Los sistemas de este tipo requieren únicamente ligera polimerización adicional para lograr la dureza deseada, y son, de este modo, sistemas de baja contracción.

20

25 Ejemplo 14: Verificación del Proceso de Preimpregnado de CIPS de Moldeo Continuo; Ventana de Procesado de Pasta A-B:

Para verificar esta capacidad, se prepara un lote de pasta de 9000 gramos como se describe para la Pasta A-B en el Ejemplo 5. En la preparación de pasta, toda la pasta B se añade a la Pasta A al final del ciclo de Pasta A. Se mezcla bien la muestra y se toman muestras de 100-200 g a partir de la pasta resultante a intervalos de 4-5 minutos. Se miden las viscosidades de las muestras de pasta y se añade material caustico para proporcionar el avance de pasta necesario para formar un preimpregnado gelificado. Posteriormente, se cuelan las muestras de pasta catalizada en el interior de un marco de 6x6 pulgadas (15,2x15,2 cm), se somete a vibración para retirada de huecos y se cura. Se toman un total de 14 muestras durante un período de 90 minutos. Se curan las 2-3 muestras de pasta inicial hasta obtener preimpregnados de baja calidad. Este resultado indica que los componentes de pasta A y B co-reaccionan de forma deseable durante cierto período de tiempo mínimo antes de la segunda adición caustica con el fin de producir preimpregnados de buena calidad. Todas las otras muestras experimentan curado para formar preimpregnados de buena calidad que muestran la flexibilidad deseada y rendimiento de foto-curado. Las muestras más avanzadas se mezclan durante un tiempo corto antes de la expulsión. El uso de menos material caustico en la segunda adición tiene como resultado una ventana de procesado prolongada para estas muestras más avanzadas. El enfriamiento de la mezcla de pasta A-B también prolonga la ventana de procesado tras la segunda adición caustica.

30

35

40

Conclusión: Existe una ventana amplia de período de tiempo durante el cual la Pasta A-B se puede procesar (usando adición caustica secundaria) a un preimpregnado flexible apropiado para la preparación de un revestimiento de superficie sólida. Se puede catalizar para obtener velocidades de curado necesarias para un proceso de preimpregnado moldeable de CIPS continuo.

45

50 Ensayo de Campo para Verificar el Proceso Continuo de Preimpregnado de CIPS de Moldeo:

50

ES 2 693 038 T3

Se somete a ensayo de forma adicional el concepto de procesado de preimpregnado de CIPS flexible de moldeo continuo, una línea de procesado continua piloto bajo acuerdo de peaje. En el presente ensayo, se usa un proceso continuo para preparar un preimpregnado de grosor de 0,125 pulgadas (3,2 mm). Se usa una formulación por lotes de 9000 g descrita en el Ejemplo preliminar 5 para preparar una pasta apropiada para moldeo sobre una cinta de acero inoxidable diseñada para moldeo continuo de láminas de polímero.

Procedimiento para la preparación de pasta:

1. Se mezclan por separado la Parte A y la Parte B.
2. Se desgasifican ambas Partes A y B a vacío 10 min.
3. Se realiza la primera adición de NaOH a la Parte A con mezcla. Se controlan la temperatura y la viscosidad de la Parte A. Cuando se obtiene un cambio de viscosidad de 4000 a 6000 cps, se añade la Parte B a la Parte A en dos etapas.
4. Se controlan el tiempo de mezcla, la temperatura y la viscosidad.
5. Se determinan empíricamente la temperatura y los valores objetivo de punto final de viscosidad para la adición del componente B, a partir de diversos resultados por lotes. Normalmente, la reacción entre las Partes A y B dura de 10 a 15 minutos.
6. Se añadió una segunda cantidad de NaOH a la mezcla. La combinación se mezcla de forma homogénea durante un período de 2 a 3 minutos antes del moldeo de la pasta madura.
7. La pasta se moldea en una cinta de acero inoxidable móvil continua.

Procedimiento de preparación del moldeo:

1. Se aplica una disolución líquida de formación de película de poli(acetato de vinilo) sobre una cinta por medio de cepillado, pulverización o inmersión para crear una película desprendible/de cobertura sobre la cinta para albergar el preimpregnado de moldeo.
2. La película líquida se seca usando una cinta de acero calentada con aire caliente, aceite o agua caliente.
3. Cuando el revestimiento de película desprendible moldeada alcanza la ubicación del moldeo de pasta del aparato de moldeo continuo, la película está completamente seca de forma que la pasta se puede moldear sobre la misma. Nota: En un modo alternativo, se puede depositar directamente la película de polímero preconformada sobre la cinta.
4. Se moldea la pasta sobre la película polimérica (bien película formada en líquido o película laminada). La pasta gelifica a una determinada distancia de la ubicación de moldeo.
5. Se aplica una película desprendible superior para intercalar el preimpregnado.
6. Al final de la cinta, se lamina el preimpregnado.

Ejemplo 14: Versiones Adicionales de Sistemas de Preimpregnado de CIPS Basados en Adición de Michael

Ejemplo 14A: Efecto de los acrilatos monoméricos sobre la tasa de desarrollo de Barcol.

Se pueden reticular los poli(acrilatos funcionales) usando poli(acetoacetatos funcionales). La adición de acrilatos monofuncionales a las pastas que contienen estos materiales puede aumentar la tasa de desarrollo de Dureza de Barcol. Los datos de la Tabla XXV ilustran este punto.

Tabla XXV

Componente	7418-54-1		6803-184A		7418-54-3		6803-184C	
	g	%	g	%	g	%	g	%
TMPTA	8,50	23,58	8,50	69,16	8,50	18,94	8,50	55,59
SR506	2,00	5,55	2,00	16,27	5,00	11,14	5,00	32,70
DBU	0,00	0,00	0,09	0,73	0,00	0,00	0,09	0,59
I-819	0,20	0,55	0,00	0,00	0,20	0,45	0,00	0,00
PI-2	0,00	0,00	0,20	1,63	0,00	0,00	0,20	1,31
AATMP	1,50	4,16	1,50	12,21	1,50	3,34	1,50	9,81
GE 241	23,68	65,70	0,00	0,00	29,51	65,77	0,00	0,00
NaOH 50 %	0,16	0,44	0,00	0,00	0,16	0,36	0,00	0,00
Total	36,04	100,00	12,29	100,00	44,87	100,00	15,29	100,00
Barcol	15-25				35-45			

	7418-54-1		6803-184A		7418-54-3		6803-184C	
Componente	g	%	g	%	g	%	g	%
Preimpregnado	Flexible				Flexible			

5 Comentarios: se añaden los componentes de resina a un vaso de precipitados de Tripour y se mezcla de forma homogénea. A continuación, se añade carga con mezcla adicional. Posteriormente, se añade el catalizador con mezcla y control de temperatura. La pasta espesada se moldea sobre una pieza de Mylar en un instante de la gelificación. A continuación se intercala la pasta entre la lámina portante y una segunda lámina de Mylar y se permite la terminación de la reacción de espesado.

10 **Ejemplo 14B: Efecto de monómero de diacrilato flexible sobre la tasa de curado del preimpregnado y la flexibilidad.**

15 SR-368 es un monómero de poliácrlato cristalino efectivo a la hora de producir preimpregnados de CIPS de elevada resistencia a la impresión. La adición de un diacrilato flexible (triacrilato de isocianurato de tris (2-hidroxi etilo)) aumenta la flexibilidad del preimpregnado resultante, y el desarrollo de la tasa de Dureza de Barcol durante el foto-curado. Los datos presentados en la Tabla XXVI ilustran este punto.

Tabla XXVI

Componente	7418-60-1		6803-189A		7418-60-2		6803-189B		7418-60-3		6803-189C	
	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%
SR368	8,50	22,26	40,00	63,80	6,00	16,96	30,00	47,85	9,20	25,51	30,00	47,85
SR247	2,00	5,56	10,00	15,95	4,00	11,13	20,00	31,90	0,00	0,00	20,00	31,90
DBU	0,00	0,00	0,30	0,48	0,00	0,00	0,30	0,48	0,00	0,00	0,30	0,48
I-819	0,48	1,34	0,00	0,00	0,48	1,34	0,00	0,00	0,60	1,66	0,00	0,00
PI-2	0,00	0,00	2,40	3,83	0,00	0,00	2,40	3,83	0,00	0,00	2,40	3,83
AATMP	2,00	5,56	10,00	15,95	2,00	5,56	10,00	15,95	2,80	7,76	10,00	15,95
GE 241	23,30	64,83	0,00	0,00	23,30	64,83	0,00	0,00	23,30	64,61	0,00	0,00
NaOH 50%	0,16	0,45	0,00	0,00	0,16	0,45	0,00	0,00	0,16	0,44	0,00	0,00
Total	35,94	100,00	62,70	100,00	35,94	100,00	62,70	100,00	36,06	100,00	62,70	100,00
Barcol	40		35		40				40			
Preimpregnado	Flexible		Flexible		Flexible				Rígido			

Comentarios: Se añaden los componentes de resina a un vaso de precipitados Tripour® y se mezcla de forma homogénea. A continuación, se añade carga con mezcla adicional. Se añade el catalizador con mezcla y control de temperatura. La pasta experimenta espesado y se moldea sobre una pieza de Mylar® en un instante de la gelificación. A continuación se intercala la pasta entre la lámina portante y una segunda lámina de Mylar® y se permite la terminación de la reacción de espesado.

Ejemplo 14C: Efecto de los diacrilatos rígidos sobre el desarrollo de dureza del preimpregnado de CIPS tras el curado:

Se ha comprobado que AATMP produce espesado de forma sencilla de pastas TMPTA en condiciones de catálisis caustica. El Ejemplo 14A muestra que la adición de acrilato monofuncional facilita la tasa de desarrollo de dureza de Barcol durante el curado del sistema. Por el contrario, parece que la adición de diacrilatos rígidos inhibe en gran medida el desarrollo de dureza durante el curado del preimpregnado. Los datos presentados en la Tabla XXVII ilustran este punto.

Tabla XXVII

Componente	7418-191A		6803-191AA		Componente	7418-191B		6803-191B	
	g	%	g	%		g	%	g	%
TMPTA	4,80	11,46	24,00	32,81	TMPTA	6,00	14,29	30,00	41,01
SR349	7,20	17,19	36,00	49,21	CN120	6,00	14,29	30,00	41,01
DBU	0,00	0,00	0,35	0,48	DBU	0,00	0,00	0,35	0,48
I-819	0,56	1,34	0,00	0,00	I-819	0,56	1,33	0,00	0,00
PI-2	0,00	0,00	2,80	3,83	PI-2	0,00	0,00	2,80	3,83
AATMP	2,00	4,77	10,00	13,67	AATMP	2,00	4,76	10,00	13,67
GE 241	27,18	64,88	0,00	0,00	GE241	27,18	64,73	0,00	0,00
NaOH 50 %	0,15	0,36	0,00	0,00	NaOH 50 %	0,25	0,60	0,00	0,00
Total	41,89	100,00	73,15	100,00	Total	41,99	100,00	73,15	100,00
Barcol	0							0	
Preimpregnado	Flexible							Flexible	

Comentarios: Se añaden los componentes de resina a un vaso de precipitados Tripour® y se mezcla de forma homogénea. A continuación, se añade carga con mezcla adicional. Se añade el catalizador con mezcla y control de temperatura. La pasta experimenta espesado y se moldea sobre una pieza de Mylar® en un instante de la gelificación. A continuación se intercala la pasta entre la lámina portante y una segunda lámina de Mylar® y se permite la terminación de la reacción de espesado.

Ejemplo 15

Típicamente el preimpregnado de CIPS para una instalación de revestimiento de superficie sólida tiene un espesor de al menos aproximadamente 0,125 pulgadas (3,2 mm). Resulta deseable que dichos preimpregnados sean capaces de formar curvaturas de 1,0 pulgada (2,5 cm) de diámetro a través de un plegado de 180°. Típicamente, también resulta deseable que exhiban rigidez para la facilidad de manipulación e instalación.

Se evalúa la capacidad de formación de curvatura del preimpregnado por medio de plegado y fijación con pinzas de 3,0 pulgadas (7,6 cm) mediante muestras de preimpregnado de 0,5 pulgadas (1,3 cm) 180° alrededor de mandriles de 1,0 pulgada (2,5 cm) y 1,5 pulgadas (3,8 cm) de diámetro con determinación del tiempo de fallo de la muestra por medio de escisión basada en fisuración y cuarteo.

Se evalúa la rigidez del preimpregnado por medio de un ensayo de combamiento en el que se fija una muestra de preimpregnado de 1,0 pulgada (2,5 cm) x 5,0 pulgadas (12,7 cm) x 125 pulgadas (317,5 cm) en un extremo en posición horizontal por medio de una pinza. Se mide el grado de combamiento de la muestra desde la horizontal por medio de un transportador de 4,0 pulgadas (10,2 cm) que tiene su base en posición horizontal y origen en el punto de la muestra de la pinza de unión, de modo que se puede medir el combamiento de la muestra desde la horizontal en grados sobre el transportador. Se define la medición del grado de planaridad como el ángulo de combamiento del preimpregnado. Por motivos de facilidad de procesado del preimpregnado, se desean ángulos de combamiento menores de 20°.

Se usa la formulación de preimpregnado flexible-rígida presentada en el Ejemplo 7B para preparar suficiente pasta para formar una muestra de preimpregnado de 3,5 pulgadas x 7,0 pulgadas x 0,125 pulgadas (8,9 cm x 17,8 x 0,3 cm). Se permite el curado de la muestra durante 3 días, momento en el cual se cortan las muestras para llevar a cabo los ensayos de capacidad de curvatura y combamiento descritos con anterioridad. El ensayo de combamiento proporciona una desviación < 10° para el preimpregnado y un tiempo hasta el fallo menor de 1 minuto en un ensayo de curvatura de mandril de 1,0 pulgada (2,5 cm).

El siguiente ejemplo proporciona un método de modificación del procedimiento del Ejemplo 7B para lograr un

sistema de preimpregnado de CIPS que tiene los niveles deseados anteriores de rigidez, al tiempo que presenta flexibilidad suficiente para cumplir los objetivos de instalación de curvatura de preimpregnado.

- 5 En el siguiente ejemplo, la formulación usada en el Ejemplo 7B se modifica como se muestra a continuación. Una resina experimental 7401-172 sustituye una parte del agente de flexibilización de poli(diacrilato de éter), SR610. La resina de sustitución es un poliacrilato que contiene grupos colgantes laterales de acetoacetato. El diacetoacetato cristalino (1878-4), SR610 y 7401-172 se someten a pre-reacción en condiciones de catálisis de hidróxido de sodio para crear un componente prepolimérico sometido a prolongación de cadena que posteriormente se hace avanzar en una segunda etapa a través de una reacción con TMPTA. El preimpregnado resultante exhibe un buen grado de rigidez en el ensayo de combamiento (< 20°), pero experimenta distorsión con fuerza mínima hasta el nivel deseado de curvatura. Los preimpregnados preparados en el siguiente ejemplo se someten a ensayo en el ensayo de capacidad de formación de curvatura. El ensayo de plegado a 180° sobre un mandril de 1,0 pulgadas (2,5 cm) de diámetro proporciona un tiempo > 2 h hasta el fallo.
- 10
- 15 La resina experimental, 7401-172, usada en la Formulación 7428-138 siguiente, se forma por medio de polimerización por radicales libres de una mezcla de acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-acetoacetoxietilo formulada con una relación de 95/5 por ciento en peso, seguida de dilución hasta una concentración de un 80 por ciento en peso con diacrilato de hexanodiol tras retirada del iniciador de radicales libres.

20

Tabla XXVIII

7428-138				
Parte A				
n.º	Componente	g	%	Descripción
1	1878-4	13,54	12,31	Donante de Michael
2	7401-172	1,64	1,49	Aceptor de Michael
3	SR610	1,64	1,49	Poliéter acrílico
4	GE 241	15,00	13,64	Carga
5	BMC 806	0,15	0,14	Desespumante/Agente Humectante
6	NaOH 40 %	0,05	0,05	Catalizador de Michael
Parte B				
7	TMPTA	23,37	21,25	Aceptor de Michael
8	GE 241	53,80	48,92	Carga
9	I-819	0,39	0,35	Foto-iniciador
10	L-266	0,20	0,18	Peroxi éster
11	BMC 806	0,15	0,14	Desespumante/Agente Humectante
12	NaOH 40 %	0,05	0,05	Catalizador de Michael
	Total	109,98	100,00	

Procedimiento de preparación de preimpregnados 7428-138-3:

8. Se añaden los componentes 1-5 de la Parte A a un vaso de precipitados Tripour® con mezcla.
- 25 9. Se añaden los componentes 7-11 de la Parte B a un segundo vaso de precipitados con mezcla.
10. Se desgasifican ambas Partes A y B a vacío.
11. Se añade el Componente 6 a la Parte A y se hace avanzar el sistema hasta una temperatura de 35° a 36° C.
12. A continuación, se añaden los componentes del segundo vaso de precipitados a la pasta A sometida a avance junto con el componente 12.
- 30 13. Se permite el avance de la pasta resultante hasta una temperatura de 40° a 41 °C.
14. Una vez se alcanza la temperatura de moldeo, se cuele la pasta en el interior de un marco de 7,0 x 3,5 pulgadas rectangular (17,8 x 8,9 cm) que tiene un espesor de 0,125 pulgadas (3,2 mm).

35 Se permite la maduración de la pasta durante 16 h antes de las evaluaciones iniciales. Capacidad del preimpregnado de CIPS para formar curvaturas de radio pequeño sin fallo por cuarteo-fisuración bastante grande para permitir el plegado del preimpregnado.

Ejemplo 16

Es necesario que el preimpregnado de CIPS para una instalación de revestimiento de superficie sólida tenga un espesor dentro del intervalo de 0,125 pulgadas (3,2 mm). Dichos preimpregnados también deben ser capaces de formar curvaturas de 1,0 pulgada (2,5 cm) de diámetro a través de un plegado de 180°. También deben exhibir rigidez en cuanto a facilidad de manipulación e instalación.

Se evalúa la capacidad de formación de curvatura del preimpregnado por medio de plegado y fijación con pinzas de 3,0 pulgadas (7,6 cm) mediante muestras de preimpregnado de 0,5 pulgadas (1,3 cm) 180° alrededor de mandriles de 1,0 pulgada (2,5 cm) y 1,5 pulgadas (3,8 cm) de diámetro con determinación del tiempo de fallo de la muestra por medio de escisión basada en fisuración y cuarteo.

Se evalúa la rigidez del preimpregnado por medio de un ensayo de combamiento en el que se fija una muestra de preimpregnado de 1,0 pulgada x 5,0 pulgadas x 0,125 pulgadas (2,5 cm x 12,7 cm x 0,3 cm) en un extremo en posición horizontal por medio de unas pinzas. Se mide el grado de combamiento de la muestra desde la horizontal por medio de un transportador de 4,0 pulgadas (10,2 cm) que tiene su base en posición horizontal y origen en el punto de la muestra de la pinza de unión. Por lo tanto, de modo que se puede medir el combamiento de la muestra desde la horizontal en grados sobre el transportador. Se define la medición del grado de planaridad como el ángulo de combamiento del preimpregnado. Por motivos de facilidad de procesado del preimpregnado, se desean ángulos de combamiento menores de 20°.

Se usa la formulación de preimpregnado flexible-rígida presentada en el Ejemplo 7B para preparar suficiente pasta para formar una muestra de preimpregnado de 3,5 pulgadas x 7,0 pulgadas x 0,125 pulgadas (8,9 cm x 17,8 x 0,3 cm). Se permite el curado de la muestra durante 3 días, momento en el cual se cortan las muestras para llevar a cabo los ensayos de capacidad de curvatura y combamiento descritos con anterioridad. El ensayo de combamiento proporciona una desviación < 10° para el preimpregnado y un tiempo hasta el fallo menor de 1 minuto en un ensayo de curvatura de mandril de 1,0 pulgada (2,5 cm).

El siguiente ejemplo (7466-33) proporciona un método de modificación del procedimiento del Ejemplo 7B para lograr un sistema de preimpregnado de CIPS que tiene los niveles deseados anteriores de rigidez, al tiempo que presenta flexibilidad suficiente para cumplir los objetivos de instalación de curvatura de preimpregnado.

En el siguiente ejemplo, la formulación usada en el Ejemplo 7B se modifica como se muestra a continuación. Se sustituye una parte del TMPTA por triazintriacrilato cristalino, SR 368, y se elimina el agente de flexibilización SR 610. El diacetoacetato cristalino, 1878-4, SR 368 y una parte del TMPTA se pesan en un vaso de precipitados Tripour® (vaso de precipitados A) y se calienta a 46 °C. En este momento, se añade el componente de carga. La viscosidad de la muestra A del vaso de precipitados es suficientemente baja en este momento para permitir la desgasificación a vacío. En un segundo vaso de precipitados (vaso de precipitados B) se añaden, los aditivos, el TMPTA restante y la carga. Después de mezclar, se desgasifican los sistemas de vaso de precipitados a vacío. Tras la desgasificación, la temperatura del vaso de precipitados A es de 44 °C. A continuación, se añadió catalizador de Adición de Michael, hidróxido de sodio al 50 por ciento, al vaso de precipitados A y se madura la pasta durante un período de 8 minutos a 45C. A continuación, se añaden los contenidos del vaso de precipitados B al vaso de precipitados A (temperatura de la mezcla es de 39,5 °C) y se madura el sistema con mezcla hasta una temperatura de 41C. En este momento, se cuele la pasta en un molde rectangular de 7,0 x 3,5 pulgadas x 0,125 pulgadas de espesor (17,8 cm x 8,9 x 0,3 cm) y se somete a vibración para retirar las burbujas de gas para crear un preimpregnado de bajo contenido de huecos. Se permite la maduración de la muestra durante 16 horas, momento en el que el preimpregnado resultante exhibe una rigidez excelente en el ensayo de combamiento (< 5°), pero experimenta distorsión con fuerza mínima hasta el nivel deseado de curvatura. El ensayo de plegado a 180° sobre un mandril de 1,0 pulgadas (2,5 cm) de diámetro proporciona un tiempo > 24 h hasta el fallo. Se cura la muestra en 10 minutos bajo lámpara de halógeno hasta un valor de Barcol > 50. La muestra experimenta curado sin distorsión desde la planaridad lo que indica un combamiento bajo.

Tabla XXIX
7466-33

7466-33				
n.º	Parte A Componente	g	%	Descripción
1	1878-4	18,00	17,75	Donante de Michael
2	SR368	11,00	10,85	Aceptor de Michael
3	TMPTA	5,50	5,43	Poliéter acrílico
4	GE 241	34,00	33,54	Carga
5	BMC 806	0,20	0,20	Desespumante/Agente Humectante
6	NaOH 40 %	0,18	0,18	Catalizador de Michael
Parte B				
7	TMPTA	5,50	5,43	Aceptor de Michael
8	GE 241	26,10	25,74	Carga

7466-33				
Parte A				
n.º	Componente	g	%	Descripción
9	I-819	0,70	0,69	Foto-iniciador
10	BMC 806	0,20	0,20	Desespumante/Agente Humectante
	Total	101,38	100,00	

Procedimiento de preparación de preimpregnados 7428-138-3:

15. Se añaden los componentes 1-4 de la Parte A a un vaso de precipitados A Tripour® con mezcla.
- 5 16. Se añaden los componentes 7-10 de la Parte B a un segundo vaso de precipitados B con mezcla.
17. El vaso de precipitados A se calienta en un horno a 60 °C hasta una temperatura de los contenidos de 46 °C.
18. Se añade el componente 5 al vaso de precipitados A y la temperatura disminuye hasta 44,0 °C. La viscosidad es suficientemente baja para permitir la desgasificación de la muestra.
19. Se desgasifican ambas Partes A y B a vacío.
- 10 20. Se añade el Componente 6 a la Parte A y se hace avanzar el sistema hasta una temperatura de 45 °C durante un período de 7,5 minutos.
21. A continuación, se añaden los contenidos del vaso de precipitados B a la pasta del vaso de precipitados A sometida a avance. Además, se reduce la temperatura de la mezcla de muestra combinada hasta 39,5 °C.
- 15 22. Se permite el avance de la pasta resultante con mezcla hasta una temperatura de 41 °C durante un período de 3,0 minutos adicionales.
23. En este momento, se cuele la pasta en el interior de un marco de 7,0 x 3,5 pulgadas rectangular (17,8 x 8,9 cm) que tiene un espesor de 0,125 pulgadas (3,2 mm) y se somete a vibración para retirar las burbujas de gas.
24. Se permite la maduración de la pasta durante 16 h antes de las evaluaciones iniciales.
- 20 En caso de inconsistencias con las publicaciones, las patentes y publicaciones de patente citadas en la presente memoria descriptiva, prevalece la presente divulgación.

REIVINDICACIONES

1. Un preimpregnado que comprende el producto de reacción de una composición apta para curado que comprende:
- 5 A. un componente polimerizable que comprende un material reactivo y una sustancia química espesante orgánica químicamente reactiva que comprende un producto de reacción de adición de Michael;
- B. un componente de aditivo que comprende un catalizador para el espesante reactivo de adición de Michael y (i) un foto-iniciador; o (ii) un foto-iniciador y un peróxido; y
- 10 C. una carga seleccionada entre el grupo que consiste en alúmina, alúmina monohidratada, trihidrato de aluminio, hidróxido de aluminio, óxido de aluminio, sulfato de aluminio, fosfato de aluminio, silicato de aluminio, borosilicato, sulfato cálcico, fosfato de calcio, carbonato de calcio, hidróxido de calcio, sulfato de magnesio, fosfato de magnesio, carbonato de magnesio, hidróxido de magnesio y sílice.
- 15 2. El preimpregnado de la reivindicación 1, que además comprende una resina termoplástica no reactiva.
3. El preimpregnado de la reivindicación 1, en el que el componente de aditivo comprende un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en (i) un foto-iniciador en una cantidad de un 0,001 a un 0,2 por ciento en peso; y (ii) mezclas de un foto-iniciador y un peróxido en una cantidad de un 0,06 a un 1,2 por ciento en peso.
- 20 4. El preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el espesante reactivo de adición de Michael comprende un producto de adición de Michael que comprende al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en poli(dioles de éster) o polioles que presentan protección con funcionalidades de acetoacetato; poliésteres que contienen ésteres con funcionalidad de β -dicarbonilo de mitad de cadena y diacetoacetato de bisfenol A hidrogenado.
- 25 5. El preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el foto-iniciador comprende al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en un óxido de acilfosfina y un borato de cianina.
- 30 6. El preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1, que además comprende un mejorador de tasa de curado.
7. El preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el espesante reactivo de adición de Michael comprende un producto de adición de Michael que comprende un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en poli(met)acrilatos que presentan grupos de acetoacetato de cadena lateral, el producto de reacción de un diacetoacetato cristalino y un poli-acrilato cristalino, y los productos sometidos a prolongación de cadena formados por medio de una pre-reacción entre un diacetoacetato cristalino y un poli acrilato cristalino se hacen reaccionar posteriormente en una red polimérica de adición de Michael reticulada.
- 35 8. Un método para preparar el preimpregnado de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende obtener el componente polimerizable A y posteriormente añadir y mezcla con el componente polimerizable A, un espesante reactivo de adición de Michael, (i) un foto-iniciador o (ii) un foto-iniciador y un peróxido, y una carga y retirar las burbujas de aire retenidas, en el que la liberación del aire retenido se facilita por medio del uso de vacío o vibración.
- 40 9. Un objeto de superficie sólida que comprende el preimpregnado curado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 ligado sobre un sustrato de soporte.
- 45 10. Un método de preparación de un objeto de superficie sólida que comprende curar el preimpregnado de la reivindicación 1.

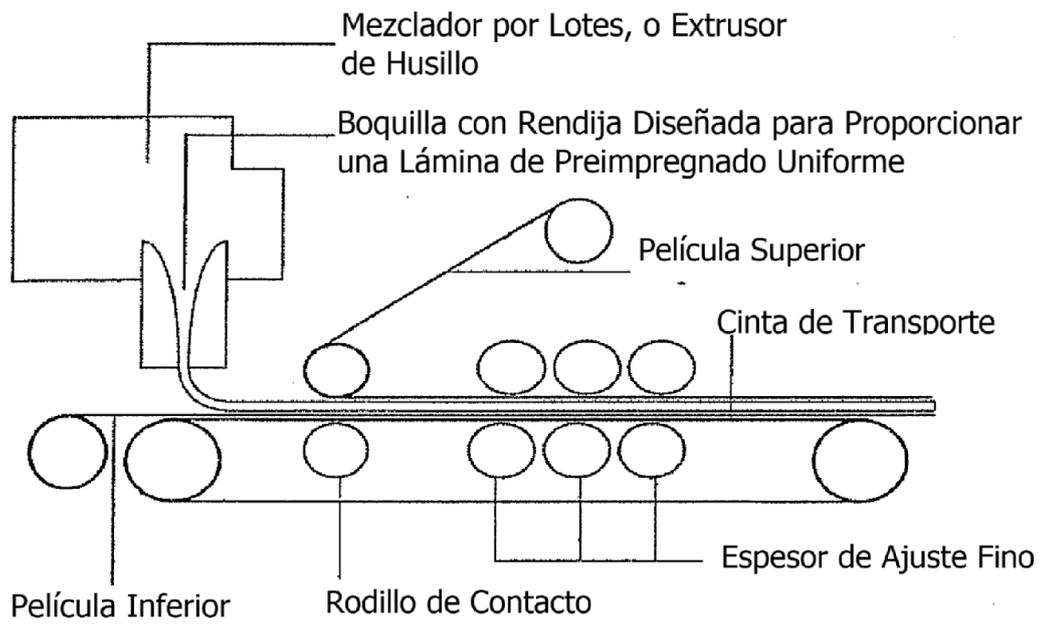


FIG. 1

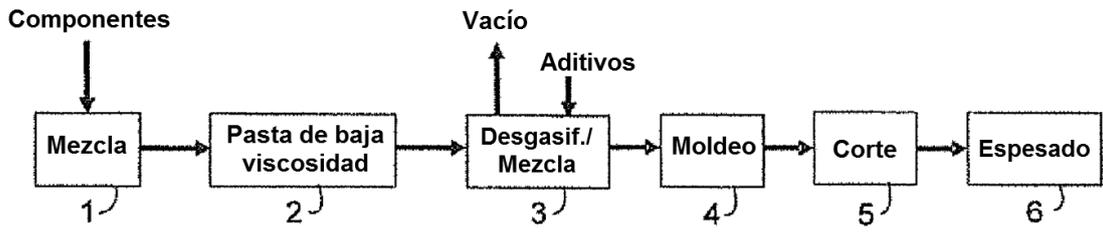


FIG. 2

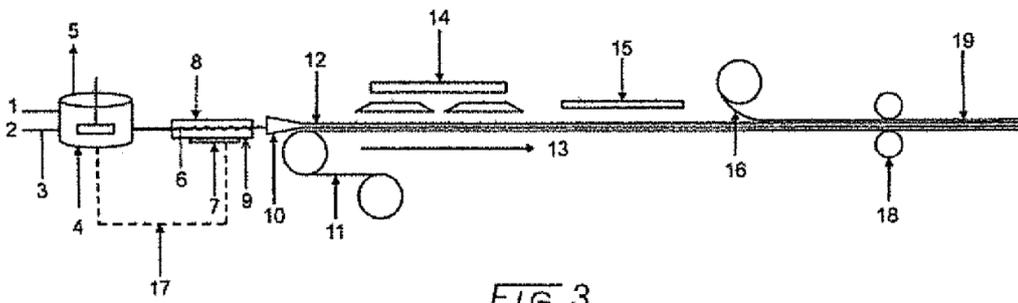


FIG. 3

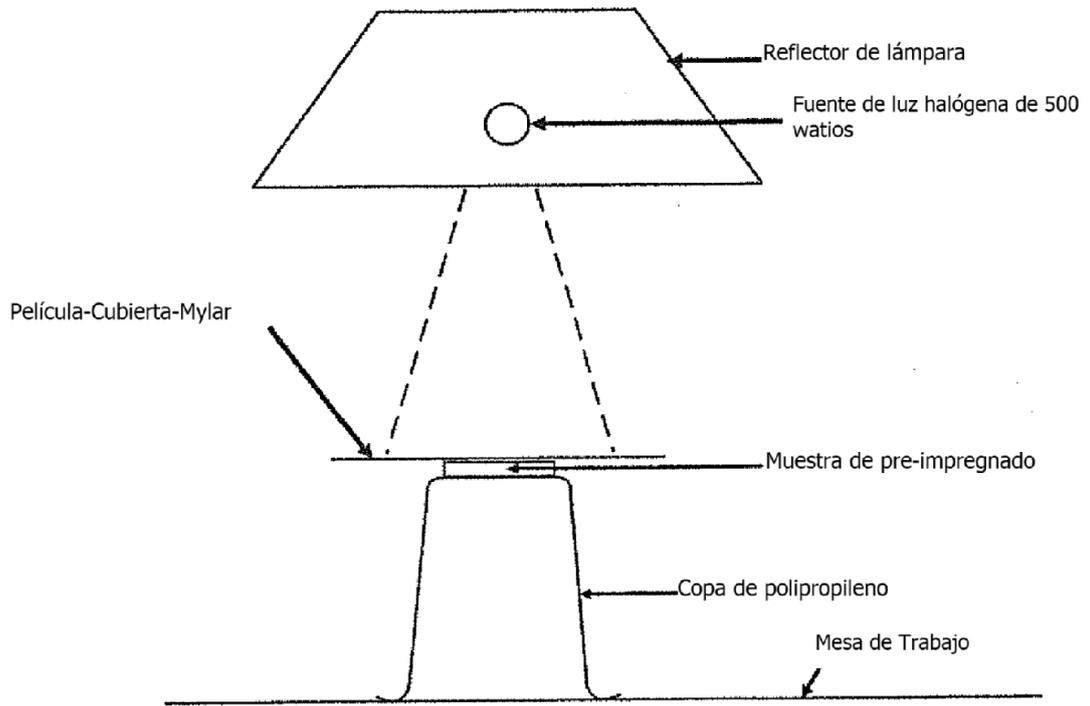


FIG. 4

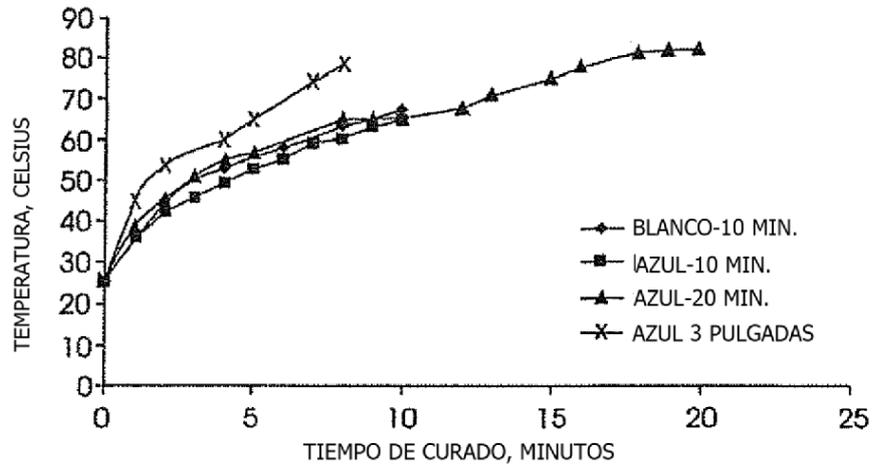


FIG. 5

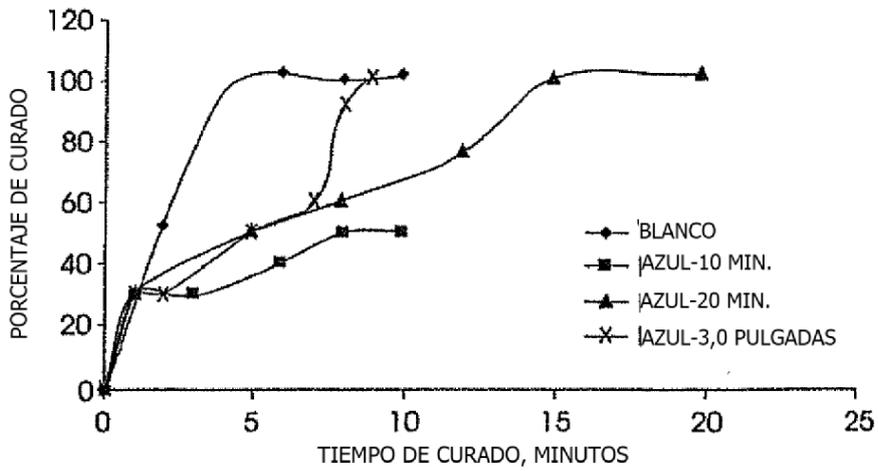


FIG. 6