



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 299 457**

51 Int. Cl.:
B29C 70/08 (2006.01)
B29C 70/30 (2006.01)
B29C 37/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01124243 .5**
86 Fecha de presentación : **16.10.2001**
87 Número de publicación de la solicitud: **1249333**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **16.10.2002**

54 Título: **Objeto moldeado plástico reforzado con fibras, y método para su producción.**

30 Prioridad: **12.04.2001 JP 2001-113937**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.06.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.06.2008

73 Titular/es: **DAINIPPON INK AND CHEMICALS, Inc.**
35-58, Sakashita 3-chome
Itabashi-ku, Tokyo, JP

72 Inventor/es: **Tomokuni, Hidehiko y**
Shibata, Ou

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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

Objeto moldeado plástico reforzado con fibras, y método para su producción.

5 Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a un objeto moldeado plástico reforzado con fibras que tiene una suavidad estable de la superficie con respecto a cambios de la temperatura, así como una resistencia superior a la formación de ampollas, y se refiere a su método de producción y a un molde de moldeo equipado con el objeto moldeado plástico reforzado con fibras.

2. Descripción de la técnica relacionada

15 Los objetos moldeados plásticos reforzados por fibras se proporcionan con una capa curada de una resina de tipo gelcoat (una resina superficial que protege el estratificado y que se aplica sobre el molde antes del laminado), según sea necesario, con el fin de obtener propiedades de diseño (coloración, formación de patrones), resistencia a la intemperie, resistencia al agua caliente, resistencia a productos químicos, y resistencia a manchas. Dicha capa curada se obtiene, en forma de una película curada que tiene un grosor de alrededor de 0,3 a 0,5 mm, pulverizando, a temperatura normal sobre un molde, una composición de resina curable que incluye un poliéster insaturado, un epoxi(met)acrilato, un uretano(met)acrilato, o su mezcla, un monómero insaturado polimerizable, un acelerador del curado, un agente de curado, un pigmento, etc., según sea necesario según la aplicación y nivel de comportamiento, seguido de la obtención de un objeto moldeado curando una capa plástica reforzada con fibras laminada en la siguiente etapa junto con la integración en una sola unidad.

20 Como un ejemplo de un método típico para obtener artículos moldeados en el caso de moldear este artículo moldeado plástico reforzado con fibras, el moldeo normalmente se lleva a cabo mediante un moldeo manual, o mediante moldeo por pulverización, y se impregna una composición de resina insaturada polimerizable, capaz de ser curada a temperatura normal, usando un rodillo desgasificante, en un fieltro de hebras cortadas y/o un tejido de mecha continua de muchos filamentos, etc., que tiene una longitud de fibras de alrededor de 2 pulgadas (5,08 centímetros) en el caso del primer moldeo, o en una hebra cortada de alrededor de 1 pulgada (2,54 centímetros) en el caso del último moldeo, seguido del curado y desmoldeo.

30 En este momento, cuando se observa desde un punto de vista microscópico la contracción del curado de la capa plástica reforzada con fibras, se producen diferencias en la contracción del curado entre la vecindad del material reforzado con fibras y las secciones ricas en resina. Como resultado, incluso si una resina de tipo gelcoat del documento US-A-4568604 describe un objeto moldeado reforzado con fibras que incluye una capa superficial que contiene un material polimérico, una capa intermedia y una capa plástica reforzada con fibras compuesta de un producto curado de una composición que comprende una resina curable que incluye un monómero insaturado polimerizable y una resina insaturada curable por polimerización, una carga, y un agente tixotrópico, el contenido de dicha carga es 30 a 150 partes en peso con relación a 100 partes en peso de la composición de resina curable, y el contenido de dicho agente tixotrópico es 1 a 4 partes en peso con relación a 100 partes en peso de la composición de resina curable. La capa se reviste con dicha capa plástica reforzada con fibras, el problema de defectos de aspecto se produce que se denominan como impresión a través del patrón de fibras en el que el patrón de orientación del material reforzado con fibras se separa de la superficie de la resina de tipo gelcoat en forma de irregularidades de la superficie. Estos defectos de aspecto, que alteran la suavidad superficial de los objetos moldeados, se pueden corregir puliendo, etc., dependiendo de su grado, y para su corrección es necesaria una cantidad considerable de tiempo y de trabajo. Además, incluso si la superficie de la capa de resina de tipo gelcoat curada es lisa inmediatamente después del desmoldeo, la suavidad de la superficie del objeto moldeado se puede alterar debido a la progresión del curado de la capa plástica reforzada con fibras.

50 Puesto que la resina de tipo gelcoat anterior normalmente contiene 5% en peso o menos de carga, el problema anterior de los defectos de aspecto provocados por la impresión a través del patrón de fibra no se puede resolver. Además, si hay una gran cantidad de carga, se produce un problema en el que el atractivo requerido de la capa externa del objeto moldeado plástico reforzado con fibras a medida que se deteriora la capa de gelcoat.

Además, se han realizado estudios para mejorar la suavidad de la superficie de los objetos moldeados, añadiendo como agente de bajo perfil un plástico termoplástico tal como poliestireno o poliacetato de vinilo, o usando la composición de resina insaturada, a base de dicitlopentadieno, de baja contracción, descrita en la Solicitud de Patente Japonesa sin Examinar, Primera Publicación, nº 4-198209.

60 Sin embargo, cuando se añade como un agente de bajo perfil un polímero termoplástico, debido a la mala compatibilidad entre la composición de resina insaturada curada por polimerización y el polímero termoplástico, se produce la separación del polímero termoplástico, lo que evita la obtención de un producto curado uniforme.

Además, en el caso de usar la composición de resina insaturada a base de dicitlopentadieno, de baja contracción, la suavidad de la superficie se ve afectada enormemente por las condiciones de moldeo tales como el grosor laminado, la

temperatura de moldeo y la cantidad de tiempo desde la terminación de la laminación hasta el desmoldeo todo a la vez. Además, en el caso de que el curado sea insuficiente en el tiempo del desmoldeo, la suavidad de la superficie del objeto moldeado empeora con el tiempo de la misma manera que las composiciones de resina insaturadas convencionales.

Además, dependiendo de la aplicación, aunque hay casos en los que se aplica un material de revestimiento, tal como un revestimiento de uretano acrílico coloreado, al exterior de una capa de resina de tipo gelcoat, a fin de obtener una mayor calidad visual en términos de elevadas propiedades de diseño y una elevada resistencia a la intemperie, una vez que el objeto moldeado se ha fabricado, en tales casos igualmente, se produjo un problema en el que la suavidad de la superficie visual del producto, después del revestimiento, se hace inferior debido al deterioro de la suavidad de la superficie de la capa de resina de tipo gelcoat curada del objeto moldeado.

Los objetos moldeados plásticos reforzados con fibras típicos se obtienen mediante un método de moldeo por laminación, usando un molde de moldeo formado por plástico reforzado con fibras que incluye una capa de resina de tipo gelcoat curada y una capa plástica reforzada con fibras. Sin embargo, de la misma manera que los problemas mencionados anteriormente, este molde de moldeo obtenido de plástico reforzado con fibras hizo difícil fabricar un molde de moldeo formado de plástico reforzado con fibras que tiene una elevada suavidad de la superficie, debido a la contracción por curado de la capa plástica reforzada con fibras en el fondo de la capa de resina de tipo gelcoat curada. Puesto que la calidad visual y la suavidad de la superficie de los objetos moldeados se ven afectadas por la condición de la superficie del molde de moldeo, si se fabrica un objeto moldeado usando un molde de moldeo en el que se ha deteriorado la suavidad de la superficie, se obtiene un objeto moldeado en el que la suavidad de la superficie está deteriorada, puesto que la superficie de ese molde de moldeo se transcribe a la superficie del objeto moldeado. En consecuencia, los objetos moldeados que tienen una elevada suavidad de la superficie se fabrican corrigiendo mediante pulido la superficie de los objetos moldeados resultantes. Sin embargo, puesto que la condición de la superficie del propio molde de moldeo hecho de plástico reforzado con fibras, los cambios que acompañan a cambios en la temperatura durante el moldeo en caliente o el moldeo acompañado por generación de calor procedente del curado, la suavidad de la superficie obtenida por ese pulido se ve alterada y, como resultado, se obtienen objetos moldeados en los que la suavidad de la superficie está alterada. En consecuencia, existe la necesidad de un molde de moldeo plástico reforzado con fibras en el que la superficie no se ve afectada por cambios de la temperatura.

Sumario de la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar un objeto moldeado plástico reforzado con fibras que tiene una suavidad estable de la superficie con respecto a cambios en la temperatura. Otro objeto de la presente invención es proporcionar un objeto moldeado plástico reforzado con fibras que tiene una suavidad estable de la superficie con respecto a cambios en la temperatura, así como una suavidad estable de la superficie con respecto a fluctuaciones en las condiciones de moldeo. Otro objeto de la presente invención es proporcionar un objeto moldeado plástico reforzado con fibras que tiene una suavidad superior de la superficie, que no se ve afectada por cambios en la temperatura, que es capaz de prevenir la formación de grietas en la capa de la superficie sin la aparición de ampollas en una capa plástica reforzada con fibras trasera. Además, otro objeto de la presente invención es proporcionar un método de producción del objeto moldeado anterior.

Como resultado de los importantes estudios realizados sobre los problemas anteriores, se encontró que los problemas anteriores se pueden resolver proporcionando una capa intermedia curada entre la capa de la superficie y la capa plástica reforzada con fibras de un objeto moldeado, usando la composición específica que comprende una composición de resina curable que incluye un monómero insaturado polimerizable y una resina insaturada curable por polimerización, una carga, y un agente tixotrópico, conduciendo de este modo a la terminación de la presente invención.

Principalmente, la presente invención proporciona, según se define en la reivindicación 1, un objeto moldeado plástico reforzado con fibras, que incluye una capa superficial (A) que contiene un material polimérico, una capa intermedia (B), y una capa plástica reforzada con fibras (C), en el que (1) dicha capa intermedia (B) está compuesta de un producto curado de una composición de capa intermedia que comprende una composición de resina curable que incluye un monómero insaturado polimerizable y una resina insaturada curable por polimerización, una carga, y un agente tixotrópico, (2) dicha composición de resina curable es capaz de formar una placa de colada que tiene un porcentaje de alargamiento en la tracción de 3 a 50%, y una dureza Barcol (valor B) de 50 o más mediante su curado, (3) el contenido de dicha carga es 30 a 150 partes en peso con relación a 100 partes en peso de la composición de resina curable, y dicha carga contiene una carga hueca que tiene un tamaño medio de partículas de 5 a 200 μm , y (4) el contenido de dicho agente tixotrópico es 1 a 4 partes en peso con relación a 100 partes en peso de la composición de resina curable.

La carga puede contener una carga hueca que tiene un tamaño medio de partículas de 5 a 200 μm . La composición de resina curable puede tener un tiempo de gelificación de 10 a 30 minutos, y una viscosidad de 20 a 40 poise. Como alternativa, la composición de resina curable puede tener un tiempo de gelificación de 3 a 8 minutos, y una viscosidad de más de 40 pero no más de 100 poise. La resina insaturada curable por polimerización puede ser al menos un tipo seleccionado de un grupo que incluye resina de epoxi(met)acrilato, resina de uretano(met)acrilato, y poliéster insaturado.

ES 2 299 457 T3

La composición de resina curable es capaz preferiblemente de formar una placa de colada que tiene un porcentaje de alargamiento en la tracción de 3 a 10%, y una dureza Barcol (valor B) de 50 a 95 mediante su curado. Como alternativa, la composición de resina curable es capaz preferiblemente de formar una placa de colada que tiene una temperatura de deflexión del calor de 60°C o más, una resistencia a la tracción de 10 MPa o más, y una dureza Barcol (valor A) de 30 o más.

La carga puede ser carbonato cálcico en polvo. La capa superficial (A) puede estar compuesta de un producto curado de una resina de tipo gelcoat.

Además, la presente invención proporciona, según se define en la reivindicación 9, un molde de moldeo equipado con el objeto moldeado plástico reforzado con fibras mencionado anteriormente.

Además, la presente invención proporciona, según se define en la reivindicación 10, un método para producir un objeto moldeado plástico reforzado con fibras, que comprende (1) formar una capa superficial (A) con una resina de tipo gelcoat sobre una superficie interna del molde, (2) pulverizar una composición de capa intermedia sobre dicha capa superficial (A), seguido del curado para formar una capa intermedia (B), y (3) curar una composición de capa plástica reforzada con fibras que incluye un material reforzante de fibras y una composición de resina curable que contiene un monómero insaturado polimerizable y una resina insaturada curable por polimerización sobre dicha capa intermedia (B), para formar una capa plástica reforzada con fibras (C), en el que dicha composición de la capa intermedia incluye una composición de resina curable que contiene un monómero insaturado polimerizable y una resina insaturada curable por polimerización, una carga, y un agente tixotrópico, dicha composición de resina curable es capaz de formar una placa de colada que tiene un porcentaje de alargamiento en la tracción de 3 a 50% y una dureza Barcol (valor B) de 50 o más mediante su curado, el contenido de dicha carga es 30 a 150 partes en peso con relación a 100 partes en peso de dicha composición de resina curable, y dicha carga contiene una carga hueca que tiene un tamaño medio de partículas de 5 a 200 μm , y el contenido de dicho agente tixotrópico es 1 a 4 partes en peso con relación a 100 partes en peso de dicha composición de resina curable.

Descripción detallada de la invención

Antes de proporcionar una explicación detallada de la presente invención, lo siguiente proporciona una explicación con respecto a la definición de términos técnicos usados en la presente invención.

Placa de Colada

La expresión técnica, placa de colada, se refiere a una placa de colada fabricada según el método siguiente de acuerdo con "5.2.3 Production of Test Pieces" en el Japanese Industrial Standard JIS-K6919.

- (1) Se obtuvieron dos placas de vidrio que se habían tratado con cera o con otro agente de liberación del molde, y que tienen una suavidad satisfactoria.
- (2) Se aseguró un espaciador con forma de U, que tiene un grosor de $3,0 \pm 0,2$ mm, entre las placas de vidrio, para fabricar un molde de colada en el que el espaciador y las placas de vidrio están muy adheridos sin espacios entre ellos.
- (3) Después de desgasificar a vacío una composición de resina curable que incluye un monómero insaturado polimerizable y una resina insaturada curable por polimerización, en la que se mezclaron un acelerador del curado y un agente de curado, dicha composición de resina se vertió en la abertura del molde de colada, y se dejó reposar a temperatura ambiente hasta que la generación del calor de curado estuvo terminada.
- (4) Después del post-curado de dicho molde de colada durante 2 horas a 120°C, el molde de colada se retiró a temperatura normal para obtener una placa de colada.

Porcentaje de Alargamiento en la Tracción

La expresión técnica, porcentaje de alargamiento en la tracción, se refiere al porcentaje de alargamiento en la tracción medido según el siguiente método de acuerdo con "Tensile Test Methods" en Japanese Industrial Standard JIS-K-7113.

(1) Producción de Probetas

Se cortó de la placa de colada anterior una pieza corta que mide 175 mm x $(20 \pm 0,5)$ mm x 3 mm, para producir una probeta con forma de mancuerna provista con una porción paralela que tiene una anchura de $10 \pm 0,5$ mm en su parte central, por $60 \pm 0,5$ mm en la dirección a lo largo de su longitud. En este momento, la reducción de la anchura desde 20 mm de la pieza corta original hasta 10 mm tuvo una curvatura de un radio de 60 mm. Después de cortar una probeta en la forma anterior, los extremos de dicha probeta se lijaron con papel de lija #400 a #800.

ES 2 299 457 T3

(2) Método de Ensayo

El grosor y la anchura de la porción paralela de la probeta anterior se midieron con un micrómetro. Se colocó en la parte paralela de la probeta anterior un extensómetro que tiene una distancia entre retículos de 50 mm, se fijaron localizaciones de 30 mm desde ambos extremos de la probeta con un dispositivo de sujeción de ensayo, y se estiró a una velocidad de 5 mm/min. El valor obtenido dividiendo la carga máxima en este tiempo entre el área de la porción paralela se tomó como la “resistencia a la tracción”, y el grado del alargamiento en el momento de la ruptura se tomó como el “porcentaje de alargamiento en la tracción”.

Dureza Barcol

La expresión técnica “dureza Barcol” se refiere a la dureza Barcol medida según el siguiente método de acuerdo con “JIS-K-7060 Barcol Hardness”.

(1) La dureza de la superficie de la placa de colada anterior se midió usando el medidor de dureza Modelo GYZJ-934-1 y el medidor de dureza Modelo GYZJ-935 fabricados por US's Barber-Colman Corp. En ese momento, la dureza obtenida del medidor de dureza Modelo GYZH-934-1 se tomó como el valor HBI-A, o “valor A de la dureza Barcol”, mientras que la dureza obtenida del medidor de dureza Modelo GYZJ-935 se tomó como el valor HBI-B, o “valor B de la dureza Barcol”.

(2) Las medidas se realizaron durante al menos 10 puntos de la placa de colada anterior. Los valores medios de cada uno de los resultados de la medida se denominaron como “dureza Barcol (valor A)” y “dureza Barcol (valor B)”, respectivamente.

Temperatura de Deflección del Calor

La expresión técnica, temperatura de deflección del calor, se refiere a la “temperatura de deflección del calor” medida según el siguiente método de acuerdo con “JIS-K-7207 Heat Deflection temperature”.

(1) Producción de la Probeta

Se cortó de la placa de colada anterior una pieza corta que mide 130 mm o más de longitud, 12,7 mm de anchura, y $3,0 \pm 0,2$ mm de grosor, y se usó como la probeta, seguido del lijado de los extremos de corte de la probeta con papel de lija #400 a #800.

(2) Preparaciones para la Medida

La probeta anterior se colocó hacia arriba en la dirección de la anchura hasta una altura de 12,7 mm, y se sumergió en un baño de aceite sobre una peana soporte que tiene una envergadura de 100 mm. Cuando la carga aplicada a la parte central de la probeta anterior se denominó como P, $P \text{ (kg)} = 2 \times 18,5 \times [\text{anchura } (0,3 \pm 0,02 \text{ cm})] \times \text{altura } (1,27 \text{ cm})^2 / [3 \times 10 \text{ cm}]$ - (dispositivo de sujeción de carga kg). Esta carga se aplicó a la parte central de la probeta, y se instaló un calibre de dial que detecta la deflección de la probeta a través del dispositivo de sujeción de la carga.

(3) Se colocó un termómetro en el baño de aceite, próximo a la parte central de dicha probeta, a fin de medir la temperatura del aceite durante la aparición de la deflección en la probeta.

(4) Medición

La temperatura del aceite, cuando la temperatura del aceite en el baño de aceite se elevó a una tasa de $+2^\circ\text{C}/\text{min}$. y el calibre de dial indicó un valor de deflección de 0,26 mm, se tomó como la “temperatura de deflección del calor”.

Lo siguiente proporciona una explicación de la capa superficial (A), capa intermedia (B), y capa plástica reforzada con fibras (C) que componen el objeto moldeado plástico reforzado con fibras según una realización de la presente invención.

La capa superficial (A) está compuesta preferiblemente de un material polimérico que demuestra una suavidad estable de la superficie con respecto a cambios de la temperatura, a saber, tiene una suavidad superior que no se ve afectada por los cambios de temperatura. Preferiblemente está formada con un revestimiento, una película, o una resina de tipo gelcoat curada. El revestimiento se puede formar, por ejemplo, revistiendo un material de revestimiento, tal como resina acrílica, resina epoxídica, resina acrílica uretánica o resina de poliéster, sobre la capa intermedia (B), a través de un medio tal como la pulverización. Además, la película puede ser una película plástica hecha de, por ejemplo, poliéster, poliolefina, poli(cloruro de vinilo), o poliácrlato, y preferiblemente está coloreada. La resina de gelcoat curada se puede obtener, en forma de una capa de producto curada que tiene un grosor de 0,1 a 1,0 mm, y preferiblemente 0,3 a 0,5 mm, pulverizando un material de revestimiento de gel, que incluye una composición de resina curable por polimerización, capaz de ser curada a temperatura normal, y que se describirá más tarde, sobre una superficie de un molde tratado mediante separación, con un pulverizador. Esta resina de tipo gelcoat curada se

usa preferiblemente desde los puntos de vista de una elevada productividad y un comportamiento elevado del objeto moldeado plástico reforzado con fibras de la presente invención. Además, en el caso de que la capa superficial (A) sea la película, la capa superficial (A) se une preferiblemente con la capa intermedia (B) colocando una capa de apresto o una capa adhesiva entre la capa superficial (A) y la capa intermedia (B).

La composición de resina curable por polimerización, usada para la capa superficial (A) anterior, es una composición de resina insaturada curable que es un líquido a temperatura normal, y que tiene como su componente principal una resina insaturada curable por polimerización, que se selecciona según el comportamiento y la aplicación, desde un grupo que incluye poliéster insaturado, epoxi(met)acrilato, uretano(met)acrilato, poliésteracrilato insaturado, y sus mezclas, que se describirá más tarde, y un monómero insaturado polimerizable, que se describirá más tarde. Además, como agente tixotrópico se mezcla óxido de silicio (SiO_2), que tiene un grupo silanol, y que está representado por la sílice pirolizada, un compuesto bentonítico inorgánico, o similar, en la composición de resina insaturada curable, para dar propiedades tixotrópicas a la composición de resina, y la composición de resina se puede colorear, según sea necesario, añadiendo un pigmento.

Los ejemplos de productos comercialmente disponibles de esta composición de resina curable incluyen materiales revestidos con gel, tales como PolyLite GC-130, GC-230, GC-251, GC-505 y GC-560 (todos los productos están fabricados por DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.).

La capa superficial (A) puede tener un solo color, puede ser transparente, translúcida, parcialmente transparente, o parcialmente translúcida, y no hay restricciones particulares en la presencia o ausencia de coloración, diseño, patrón u otros medios decorativos.

La capa intermedia (B) está compuesta de un producto curado de una composición de capa intermedia que no incluye un material reforzante de fibras, sino que incluye una composición de resina curable que contiene un monómero insaturado polimerizable y una resina insaturada curable por polimerización, una carga, y un agente tixotrópico. La composición de carga intermedia contiene preferiblemente 30 a 150 partes en peso de carga, y 1 a 4 partes en peso de agente tixotrópico, con relación a 100 partes en peso de la composición de resina curable que contiene el monómero insaturado polimerizable y la resina insaturada curable por polimerización. La composición de resina curable anterior es capaz de formar una placa de colada que tiene un porcentaje de alargamiento en la tracción de 2 a 50%, y una dureza Barcol (valor B) de 50 o más, debido a su curado. La dureza Barcol (valor B) es capaz de indicar el intervalo de dureza, desde aquella que es completamente blanda hasta aquella que es completamente dura. La dureza Barcol (valor B) también se puede indicar con la dureza Barcol (valor A). La composición de resina curable anterior es capaz de formar una placa de colada que tiene un porcentaje de alargamiento en la tracción de 3 a 50%, y una dureza Barcol (valor A) de 30 o más, mediante su curado. Además, incluso es más preferible una composición de resina curable que sea capaz de formar una placa de colada que tenga una temperatura de deflexión del calor de 60°C o más, y una resistencia a la tracción de 10 MPa o más, mediante su curado.

La resina insaturada curable por polimerización, usada en la capa intermedia (B), es preferiblemente poliéster insaturado, epoxi(met)acrilato, uretano(met)acrilato, o una mezcla de los mismos. La composición de resina curable es preferiblemente un líquido a temperatura normal, que contiene resina insaturada curable por polimerización en una cantidad de 45 a 75% en peso, y un monómero insaturado polimerizable en una cantidad de 65 a 25% en peso. Una placa de colada obtenida añadiendo un acelerador del curado y un agente de curado a la composición de resina curable, seguido del curado, tiene un porcentaje de alargamiento en la tracción de 3 a 50%, preferiblemente 3 a 20%, y más preferiblemente 3 a 10%. Además, la resistencia a la tracción de esa placa de colada es 10 MPa o más, y preferiblemente 10 MPa a 100 MPa, y la dureza Barcol (valor A) es 30 o más, y preferiblemente 35 a 55, mientras que la dureza Barcol (valor B) es 50 o más, y preferiblemente 50 a 95. Si la resistencia a la tracción de la placa de colada es menor que 10 MPa, la placa tiene una resistencia insuficiente como molde. Si la resistencia a la tracción de la placa de colada es mayor que 100 MPa, el resultado puede ser un diseño excesivo. Si la dureza Barcol (valor A) es menor que 30, se puede deteriorar la suavidad de la superficie debido a la susceptibilidad de la superficie del objeto moldeado a los cambios de temperatura. La temperatura de deflexión del calor de dicha placa de colada es preferiblemente 60°C o más, y preferiblemente 90°C o más. Además, preferiblemente se selecciona, para la resina insaturada curable por polimerización anterior, epoxi(met)acrilato solo, o su mezcla con otra resina insaturada curable por polimerización. Haciendo la selección de esta manera, se obtiene el objeto moldeado de la presente invención que tiene un alargamiento amplio, a la vez que mantiene una resistencia y una temperatura de deflexión del calor (HDT) comparativamente elevadas, a saber, se puede obtener un objeto moldeado que tiene una tenacidad elevada, una elevada resistencia al calor, y una resistencia satisfactoria a la humedad.

Si el porcentaje de alargamiento en la tracción de la placa de colada obtenida curando la composición de resina curable usada para la capa intermedia (B) de la presente invención es menor que 2%, se forman grietas más fácilmente en el revestimiento de gel, en comparación con el caso de que no se proporcione una capa intermedia (B) si se produce deflexión o deformación en el objeto moldeado. Además, si el porcentaje de alargamiento en la tracción de la placa de colada anterior supera 50%, la prevención antes mencionada del agrietamiento en el revestimiento de gel es mejor que en el caso de que no se proporcione la capa intermedia (B). Sin embargo, hay una mayor susceptibilidad a la impresión mediante el patrón de fibras durante la formación de la siguiente capa plástica reforzada con fibras (C), y la suavidad de la superficie, que es el objeto inherente, tiende a ser mala con el tiempo.

La cantidad de carga usada en la capa intermedia (B) es 30 a 150 partes en peso, y preferiblemente 60 a 100 partes en peso, con relación a 100 partes en peso de la composición de resina curable. Si la cantidad de la carga supera 150 partes en peso, además de que la pulverización se hace difícil debido a un aumento de la viscosidad, también hay desventajas tales como el hecho de que el intervalo permisible de la cantidad de deformación deflectiva del objeto
 5 moldeado, con respecto a la formación de grietas en el revestimiento de gel, se hace más pequeño. Además, incluso si la capa intermedia (B) contiene la carga en una cantidad menor que 30 partes en peso, ya no se puede evitar la impresión del patrón de fibras desde la capa plástica reforzada con fibras.

La cantidad de agente tixotrópico usada en la capa intermedia (B) de la presente invención es 1 a 4 partes en peso, y preferiblemente 2 a 3 partes en peso, con relación a 100 partes en peso de la composición de resina curable. Si la
 10 cantidad de agente tixotrópico está fuera del intervalo anterior, a saber, menor que 1 parte en peso o mayor que 4 partes en peso, la pulverización se hace difícil y se producen problemas tales como la aparición de un emborronado y de una nivelación defectuosa durante la pulverización con un pulverizador sobre superficies verticales. Por lo tanto, puesto que no se puede obtener la capa intermedia de grosor uniforme, la superficie de revestimiento de gel tiene una mala
 15 suavidad de la superficie.

Además, el tiempo de gelificación y la viscosidad de la composición de resina curable usada en la capa intermedia (B) de la presente invención difieren dependiendo del método de mezclamiento del agente curado del aparato de revestimiento.

1) En el caso de usar una composición de resina curable en la que previamente se ha mezclado un agente de curado, la composición de resina curable se suministra para cada lote mezclado, y en el caso de usar una pistola de pulverización neumática que atomiza usando aire comprimido, el tiempo de gelificación de dicha composición de resina curable es preferiblemente 10 a 30 minutos, la viscosidad es 20 a 40 poise, y la tixotropía es preferiblemente 4 a 9. Si el tiempo de gelificación está dentro del intervalo anterior, la gelificación dentro de la pistola de pulverización se puede controlar durante la pulverización, y si la viscosidad está dentro del intervalo anterior, la pulverización con una pistola de pulverización neumática se hace más fácil, haciendo esto de ese modo preferible.

2) En el caso de usar un tipo de bomba de émbolo de la pistola de pulverización por aire en la que el agente de curado se mezcla al final de la boquilla de pulverización (mezclamiento interno), o el agente de curado se pulveriza simultáneamente desde una boquilla diferente en forma de un mezclamiento de pulverización (mezclamiento externo), el tiempo de gelificación de la composición de resina curable mezclada con el agente de curado es 3 a 8 minutos, la viscosidad es mayor que 40 poise pero no mayor que 70 poise, y la tixotropía es preferiblemente 4 a 9. Puesto que la gelificación en el interior de la pistola de pulverización no presenta un problema en el caso de usar un tipo de pistola de pulverización por aire de bomba con émbolo, que usa un mezclamiento interno o un mezclamiento externo, no es necesario prolongar el tiempo de gelificación de la manera como es el caso de la pistola de aire previamente mencionada, y cuando se considera el ciclo de moldeo, es preferible un tiempo de gelificación más corto. Además, la viscosidad de la composición de la capa intermedia es preferiblemente mayor que 40 pero no más de 100 poise. Esto es preferible para un llenado elevado de la carga desde el punto de vista de prevenir la separación y sedimentación durante el almacenamiento, y de inhibir la volatilización del estireno.

El poliestireno insaturado mencionado anteriormente se obtiene en una reacción entre un ácido dibásico, que contiene un ácido dibásico α,β -insaturado, y un alcohol polihidroxilado, y, si es necesario, un compuesto dicitlopentadiénico. El poliéster insaturado tiene preferiblemente un peso molecular en el intervalo de 500 a 5000.

Los ejemplos de ácidos dibásicos α,β -insaturados, usados en la preparación del poliéster insaturado, incluyen ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y anhídrido itacónico. Los ejemplos de los ácidos dibásicos saturados incluyen ácido ftálico, anhídrido ftálico, anhídrido ftálico halogenado, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, ácido hexahidrotereftálico, ácido hexahidroisoftálico, ácido succínico, ácido malónico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido 1,12-didodecanoico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 2,7-naftalenodicarboxílico, ácido 2,3-naftalenodicarboxílico, anhídrido 2,3-naftalenodicarboxílico, ácido 4,4'-bifenildicarboxílico, y sus ésteres dialquílicos.

Los ejemplos de alcoholes polihidroxilados incluyen etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, neopentilglicol, hidruro de bisfenol A, 1,4-butanodiol, productos de adición de bisfenol A con óxido de propileno u óxido de etileno, 1,2,3,4-tetrahidroxibutano, glicerina, trimetilolpropano, 1,3-propanodiol, 1,2-ciclohexanoglicol, 1,3-ciclohexanoglicol, 1,4-ciclohexanoglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, paraxilenglicol, biciclohexil-4,4'-diol, 2,6-decalinglicol y 2,7-decalinglicol. Estos se pueden usar solos, o combinando dos o más tipos.

Los ejemplos del epoxi(met)acrilato anterior incluyen di(met)acrilatos de resinas epoxídicas de tipo bisfenol, di(met)acrilatos de resinas epoxídicas de tipo novolaca, y di(met)acrilatos de resinas epoxídicas de tipo 1,6-naftalénicas, que se obtienen haciendo reaccionar resinas epoxídicas, preferiblemente que tienen un equivalente epoxídico medio en el intervalo de 150 a 450, con un ácido monobásico insaturado, en presencia de un catalizador de la esterificación.

Los ejemplos de las resinas epoxídicas de tipo bisfenol anteriores incluyen resina epoxídica de bisfenol A, resina epoxídica de bisfenol A hidrogenado, resina epoxídica de adición de bisfenol A con óxido de etileno, resina epoxídica de adición de bisfenol A con óxido de propileno, resina epoxídica de bisfenol F, resina epoxídica de 1,6-naftaleno, y similares.

Además, los ejemplos de las resinas epoxídicas de tipo novolaca anteriores incluyen resinas epoxídicas obtenidas haciendo reaccionar novolaca fenólica o novolaca cresólica con epíclorohidrina o metilepíclorohidrina.

Además, los ejemplos del ácido monobásico insaturado anterior incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido cinámico, ácido crotonico, ácido sórbico, malato de monometilo, malato de monopropilo, malato de monobutilo, malato de mono(2-etilhexilo), y similares.

Además, estos ácidos monobásicos insaturados se pueden usar solos o en combinación de dos o más tipos. La reacción anterior entre la resina epoxídica y el ácido monobásico insaturado se lleva a cabo usando un catalizador de la esterificación, a una temperatura preferiblemente en el intervalo de 60 a 140°C, y de forma particularmente preferible 80 a 120°C. Para el catalizador de la esterificación anterior, se pueden usar compuestos conocidos, utilizados habitualmente, incluyendo los ejemplos diversos tipos de aminas terciarias, tales como trietilamina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetilanilina, o diazabicyclooctano, e hidroclouros de dietilamina.

El peso molecular medio numérico del epoxi(met)acrilato está preferiblemente en el intervalo de 450 a 2.500, y de forma particularmente preferible en el intervalo de 500 a 2.200. En el caso de que el peso molecular sea menor que 450, el producto curado resultante se hace pegajoso, y disminuyen las propiedades de resistencia. Por otro lado, si el peso molecular supera 2.500, el tiempo de curado se hace más largo, y la productividad es inferior.

El uretano(met)acrilato anterior se obtiene haciendo reaccionar un poliol, un poliisocianato y un compuesto (met)acrílico que contiene un grupo hidroxilo. Los ejemplos de polioles usados incluyen poli(óxido de propileno), poli(óxido de etileno), politetrametilenglicol, producto de adición de óxido de etileno con bisfenol A, y producto de adición de óxido de propileno con bisfenol A, y otros polieterpolioles, polibutadienodiol, poliisoprenodiol, poliestereterpolioles, poliesterpolioles, y similares.

Los ejemplos del poliisocianato anterior incluyen 2,4-toluenodiisocianato y sus isómeros o compuestos isoméricos (abreviado como TDI), diisocianato de difenilmetano, diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de xileno, diisocianato de xileno hidrogenado, diisocianato de dicitlohexilmetano, diisocianato de tolidina, diisocianato de naftalina, triisocianato de trifenilmetano, Burnock D-750, Crisbon NX (fabricado por DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.), Desmodule L (fabricado por Sumitomo-Bayer Co., Ltd.), Coronate L (fabricado por Nippon Polyurethane Co., Ltd.), Takenate D102 (fabricado por Takeda Chemical Industries, Ltd.) e Isonate 143L (fabricado por Mitsubishi Chemical Corp.). Estos se pueden usar solos, o combinando dos o más tipos. Entre los poliisocianatos anteriores, preferiblemente se usan los diisocianatos, y particularmente TDI.

El compuesto (met)acrílico que contiene grupos hidroxilo es preferiblemente un éster (met)acrílico que contiene grupos hidroxilo, cuyos ejemplos incluyen (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo y (met)acrilato de 3-hidroxibutilo; mono(met)acrilatos de alcoholes que tienen dos grupos hidroxilo, tales como mono(met)acrilato de polietilenglicol y mono(met)acrilato de polipropilenglicol; productos de adición de epóxidos α -olefínicos y ácido (met)acrílico, y productos de adición de ésteres glicídlicos carboxílicos y ácido (met)acrílico; y (met)acrilatos parciales de alcoholes que tienen tres o más grupos hidroxilo, tales como di(met)acrilatos de ácido tris(hidroxietil)isocianúrico y tri(met)acrilato de pentaeritritol.

Además, al producir el uretano(met)acrilato de la presente invención, una parte del compuesto (met)acrílico que contiene grupos hidroxilo se puede sustituir por un compuesto tal como un éter arílico que contiene grupos hidroxilo o un alcohol superior, en un grado que no altere el efecto de la presente invención.

Los ejemplos de compuestos de éter arílico que contiene grupos hidroxilo incluyen éter monoarílico de etilenglicol, éter monoarílico de dietilenglicol, éter monoarílico de trietilenglicol, éter monoarílico de polietilenglicol, éter monoarílico de propilenglicol, éter monoarílico de dipropilenglicol, éter monoarílico de tripropilenglicol, éter monoarílico de polipropilenglicol, éter monoarílico de 1,2-butilenglicol, éter monoarílico de 1,3-butilenglicol, éter monoarílico de hexilenglicol, éter monoarílico de octilenglicol, éter diarílico de trimetilolpropano, éter diarílico de glicerina, éter triarílico de pentaeritritol, y otros compuestos de éter arílico de alcoholes polihidroxilados, aunque son preferibles los éteres arílicos que tienen un grupo hidroxilo.

Los ejemplos de alcoholes superiores incluyen alcohol decílico, alcohol undecílico, alcohol laurílico, alcohol tri-decílico y alcohol estearílico.

Como un ejemplo de un método de producción del uretano(met)acrilato de la presente invención, se hacen reaccionar en primer lugar el polieterpoliol y el poliisocianato en una relación NCO/OH = 2 a 1,5, de forma que el peso molecular medio numérico sea preferiblemente 500 a 30000, y particularmente de forma preferible 700 a 5000, para formar un prepolímero de uretano que contiene un grupo isocianato terminal, seguido de la reacción de un compuesto acrílico que contiene grupos hidroxilo con aquel, de forma que los grupos hidroxilo sean apenas equivalentes a los grupos isocianato de dicho prepolímero.

Como un ejemplo de un método diferente, en primer lugar se hace reaccionar un compuesto acrílico que contiene grupos hidroxilo con poliisocianato, seguido de la reacción del compuesto que contiene grupos isocianato resultante con el polieterpoliol, para producir uretano(met)acrilato que tiene preferiblemente un peso molecular medio numérico de 500 a 30000, y más preferiblemente 700 a 5000.

El monómero insaturado polimerizable usado en la composición de resina curable de la presente invención es aquel que se usa en composiciones normales de resina de poliéster insaturado, en resinas de éster de vinilo o en composiciones de resinas de viniluretano, dentro de un intervalo que no perjudique el efecto de la presente invención, cuyos ejemplos incluyen estireno, α -metilestireno, cloroestireno, dicloroestireno, divinilbenceno, t-butilestireno, viniltolueno, acetato de vinilo, butarato de diarilo, cianurato de triarilo, éster acrílico y éster metacrílico; (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de i-butilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de dicitlopenteniloxietilo, (met)acrilato de etilenglicolmonometiléter, (met)acrilato de etilenglicolmonoetiléter, (met)acrilato de etilenglicolmonobutiléter, (met)acrilato de etilenglicolmonohexiléter, (met)acrilato de etilenglicolmono-2-etilhexiléter, (met)acrilato de dietilenglicolmonometiléter, (met)acrilato de dietilenglicolmonoetiléter, (met)acrilato de dietilenglicolmonobutiléter, (met)acrilato de dietilenglicolmonohexiléter, (met)acrilato de dietilenglicolmono-2-etilhexiléter, (met)acrilato de dipropilenglicolmonometiléter, (met)acrilato de dipropilenglicolmonoetiléter, (met)acrilato de dipropilenglicolmonobutiléter, (met)acrilato de dipropilenglicolmonohexiléter, (met)acrilato de dipropilenglicolmono-2-etilhexiléter, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de dipropilenglicol, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de 1,3-butilenglicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, 2-hidroxí-1,3-dimetacriloxipropano, 2,2-bis[4-(metacriloxietoxi)fenil]propano, 2,2-bis[4-(metacriloxi-dietoxi)fenil]propano, 2,2-bis[4-(metacriloxi-polietoxi)fenil]propano, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato-monoestearato de pentaeritritol, y otras resinas insaturadas curables por polimerización y monómeros insaturados polimerizables mediante reticulación, u oligómeros insaturados. Estos monómeros insaturados polimerizables se pueden usar solos o en combinación de dos o más tipos.

La carga usada en la presente invención contiene una carga hueca que tiene un tamaño medio de partículas de 5 a 200 μm . Los ejemplos de carga en polvo incluyen carbonato de calcio, sílice, vidrio, alúmina, arcilla, hidróxido de aluminio, sulfato de bario, sulfato de calcio y cuarcita, mientras que los ejemplos de dicha fibra hueca incluyen fibras huecas orgánicas (tales como poli(cloruro de vinilideno), poli(cloruro de vinilo), poli(metacrilato de metilo), poli(acrilato de metilo), poliacrilonitrilo, o copolímeros de dos o más de sus tipos) y fibras huecas inorgánicas (tales como vidrio, sílice y materiales cerámicos). El tamaño de partículas puede ser aquel que no provoque un problema a la hora de pulverizar con un pulverizador durante la formación de la capa intermedia (B), durante la laminación en la formación de la capa plástica reforzada con fibras (C), o durante el trabajo de impregnación y desgasificación. Además, se pueden usar en combinación dos o más tipos de estas cargas. La carga es preferiblemente una mezcla de carbonato de calcio en polvo y una fibra hueca. El tamaño medio de partículas de la carga en polvo es preferiblemente 0,5 a 20 μm , y más preferiblemente 2 a 8 μm . El tamaño medio de partículas de la fibra hueca es 5 a 200 μm . Además, la cantidad de fibra hueca añadida es preferiblemente 1 a 10 partes en peso, y más preferiblemente 1 a 5 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la composición de resina curable.

Los ejemplos de cargas comercialmente disponibles usadas en la presente invención incluyen la serie NS de carbonato de calcio (fabricada por Nitto Funka Co., Ltd.), la serie Higilita H de hidróxido de aluminio (fabricada por Showa Denko K.K.), alúmina (fabricada por SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) y sulfato de calcio Franklin Fiber (fabricado por United States Gypsum Company). Los ejemplos de fibras huecas comercialmente disponibles incluyen Scotchlite Glass Bubble (fabricada por Sumitomo-3M Co., Ltd.), Dualite (fabricada por Pierce & Stevens Co.), Glass Microballoon (fabricada por Emerspon & Cuming Co.), Q-CEL Microcel (fabricada por Asahi Glass Co., Ltd.), Expancel Microcel (fabricada por Japan Phylite Co., Ltd.) y la serie MFL (fabricada por Matsumoto Oil Co., Ltd.). El uso de la composición de la capa intermedia que contiene la fibra hueca anterior es particularmente preferible debido a que las propiedades antiespumantes se mejoran cuando se pulveriza la capa intermedia (B) sobre la parte posterior de la capa superficial (A) compuesta de un material polimérico, y se puede reducir la densidad de dicha composición.

El agente tixotrópico usado en la presente invención puede tener una forma que proporcione tixotropía a las resinas termocurables. Los ejemplos específicos incluyen polvos de sílice, asbesto, esmectita, triquito de sulfato de calcio, y similares. Se pueden usar dos o más tipos de los agentes anteriores en combinación, según sea necesario.

Los ejemplos de agentes tixotrópicos comercialmente disponibles incluyen la serie REOLOSIL QS (fabricada por Tokuyama Co., Ltd.), la serie Aerosil (fabricada por Nippon Aerosil Co., Ltd.), la serie Benathix (fabricada por Wilber-Ellis Co.), la serie Cabosil (fabricada por Cabot Co.), la serie HDK (fabricada por Wacker CO.) y Franklin Fiber (fabricada por USG Co.).

La capa plástica reforzada con fibras (C) de la presente invención se proporciona en la capa intermedia (B) previamente curada, ya sea mediante el método de moldeo a mano, el método de moldeo por pulverización, o el método de RTM (moldeo por transferencia de resina), de la misma manera que las capas plásticas reforzadas con fibras de la técnica anterior, para obtener la resistencia de diseño y el módulo de elasticidad deseados. La impregnación y el trabajo de desgasificación se repitieron para una composición de resina insaturada polimerizable mezclada con el acelerador de curado y con el agente de curado en un fieltro de hebra cortada y/o en un tejido de mecha continua de muchos filamentos, que tiene una longitud de fibra de alrededor de 2 pulgadas (4,08 centímetros) en el caso del método de moldeo a mano, o en una hebra cortada que tiene una longitud de fibras de alrededor de 1 pulgada (2,54 centímetros)

en el caso del método de moldeo por pulverización, seguido del curado a temperatura normal, o del calentamiento. Además, el método de RTM implica en primer lugar cargar la forma de fieltro de vidrio o de tejido de mecha continua, etc., en un molde, seguido del moldeo por inyección de una composición de resina insaturada polimerizable mezclada con el acelerador de curado y el agente de curado.

La composición de resina insaturada polimerizable, usada en la capa plástica reforzada con fibras (C) de la presente invención, es preferiblemente poliéster insaturado, epoxi(met)acrilato, uretano(met)acrilato, o una mezcla de los mismos. Las resinas insaturadas polimerizables se disuelven en monómeros insaturados polimerizables, y son composiciones de resina líquidas que se pueden curar a temperatura normal mediante adición del acelerador de curado y del agente de curado. Además, se pueden añadir los agentes tixotrópicos descritos a continuación, para prevenir el emborronamiento y mantener la capacidad para trabajar el material, y también se pueden añadir las cargas descritas a continuación, dentro de un intervalo que no perjudique la capacidad para trabajar el material ni las propiedades de resistencia en consideración del coste, de la misma manera que los métodos de moldeo a mano y de moldeo por pulverización normales. Además, también se puede añadir pigmento, según sea necesario.

La resina insaturada polimerizable, usada en dicha capa plástica reforzada con fibras (C), se obtiene de los materiales de partida de la resina insaturada curable por polimerización usada en la capa intermedia (B) anterior.

Los tipos y cantidades añadidos de agentes de curado, aceleradores del curado y agentes retardantes se pueden seleccionar adecuadamente y se pueden usar en las composiciones de resina usadas para la capa superficial (A), la capa intermedia (B), y la capa plástica reforzada con fibras (C) de la presente invención, para ajustar su velocidad de curado.

Los ejemplos de los agentes de curado anteriores incluyen azocompuestos tales como azoisobutironitrilo, y óxidos orgánicos tales como los compuestos de peróxido de diacilo, peroxiéster, hidroperóxido, peróxido de dialquilo, peróxido de cetona, peroxicetal, peréster de alquilo y percarbonato conocidos, cuyos ejemplos específicos incluyen peróxido de metilacetona y peróxido de benzoilo. También se pueden usar en combinación dos o más tipos de estos. La cantidad añadida es preferiblemente 0,5 a 5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la composición de resina curable.

Los ejemplos de aceleradores del curado incluyen jabones metálicos tales como naftenato de cobalto, octenoato de cobalto, octenoato de vanadilo, naftenato de cobre y naftenato de bario, y compuestos quelantes metálicos tales como acetilacetato de vanadilo, acetilacetato de cobalto, y acetilacetato de hierro. Además, los ejemplos de aminas incluyen N,N-dimetilamino-p-benzaldehído, N,N-dimetilanilina, N,N-dietilanilina, N,N-dimetil-p-toluidina, N,N-bis(2-hidroxietil)-p-toluidina, 4-N,N-dimetilaminobenzaldehído, 4-N,N-bis(2-hidroxietil)aminobenzaldehído, 4-metilhidroxietilaminobenzaldehído, N,N-bis(2-hidroxipropil)-p-toluidina, N-etil-m-toluidina, trietanolamina, m-toluidina, dietiltri-aminina, piridina, fenilmorfolina, piperidina y dietanolanilina.

La cantidad de acelerador de curado añadida es preferiblemente 0,001 a 5 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la composición de resina curable. En la presente invención son preferibles los aceleradores a base de aminas. Además, el acelerador del curado se puede añadir previamente a la resina, o se puede añadir en el momento del uso.

Los ejemplos de agentes retardantes del curado incluyen trihidroxibenceno, trihidroquinona, 1,4-naftoquinona, parabenzoquinona, hidroquinona, benzoquinona, trimetilhidroquinona, éter monometílico de la hidroquinona, p-terc-butilcatecol, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-dimetilamino-p-cresol y naftenato de cobre.

La cantidad de agente retardante del curado añadida es preferiblemente 0,0001 a 0,1 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la composición de resina curable. Además, el agente retardante del curado se puede añadir previamente a la resina, o se puede añadir en el momento del uso.

Además, también se pueden añadir, según sea necesario, diversos tipos de aditivos tales como agente antiespumante, pigmento, espesante o un pirorretardante.

Aunque se pueden usar como colorantes cualquier tinte orgánico e inorgánico conocido en la técnica anterior, particularmente son superiores aquellos que tienen resistencia al calor y transparencia, y son preferibles aquellos que no dificultan notablemente el curado de la resina insaturada.

Los ejemplos de material reforzante de fibras usado en la capa plástica reforzada con fibras (C) de la presente invención incluyen fibra de vidrio, fibra de aramida, fibra de vinilón, fibra de poliéster, fibra de nailon, fibra de carbono, fibra de metal, y sus combinaciones. Los ejemplos preferibles son fibra de vidrio y fibra de carbono. Además, no hay restricciones particulares en la forma de la fibra, con tal de que se obtenga un reforzamiento mediante la fibra durante el curado, cuyos ejemplos incluyen tejido, tejido de mecha continua, hebras con corte de mechas continuas, fieltro de hebras cortadas, y fieltro de pares que comprende coser justos tejido de mecha continua y hebra cortada.

La relación de uso del material reforzante de fibras anterior es 20 a 50 partes en peso, y preferiblemente 30 a 40 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la composición de resina insaturada polimerizable compuesta de monómero insaturado polimerizable y resina insaturada polimerizable.

La producción del objeto moldeado de la presente invención se lleva a cabo según el siguiente método. El acelerador del curado y el agente de curado se mezclan en una composición de capa intermedia que comprende 30 a 150 partes en peso de una carga, y 1 a 4 partes en peso de un agente tixotrópico, con respecto a 100 partes en peso de la composición de resina curable anterior, el interior del molde se reviste con un agente de liberación del molde, según sea necesario, y dicha composición de capa intermedia se pulveriza con un aparato de pulverización, y se cura para formar la capa intermedia (B). A continuación, se forma la capa plástica reforzada con fibras (C), seguido de la retirada del objeto moldeado a partir del molde y la formación de la capa superficial (A) compuesta de una película o revestimiento sobre la capa intermedia (B). A saber, se aplica un revestimiento, se forma una película de revestimiento, o se fija una película a la capa intermedia (B), y ese revestimiento o película se usa como la capa superficial (A). Preferiblemente, tras revestir y curar una resina de tipo gelcoat en el interior del molde para formar una capa de resina de tipo gelcoat curada, la composición de capa intermedia anterior se pulveriza sobre dicha capa, con un grosor de preferiblemente 0,4 a 2,0 mm, con un pulverizador, para formar la capa intermedia (B), seguido de la formación de la capa plástica reforzada con fibras (C) pulverizando, etc., la composición de resina insaturada polimerizable anterior, y curando entonces a temperatura normal, o calentando para obtener un objeto moldeado. En ese momento, se puede usar para la pulverización un aparato de pulverización en el que el agente de curado se mezcla internamente, o aquel en el que el agente de curado se mezcla externamente. Los ejemplos de aparatos de pulverización de tipo mezclamiento interno que se usan incluyen aquellos de Venus Gasmar, mientras que los ejemplos de aparatos de pulverización del tipo mezclamiento externos incluyen aquellos de Binks CO. e Higashi-giken Co., Ltd. Además, también se pueden pulverizar, usando un pulverizador de pintura de uso general, mezclas en las que el agente de curado se mezcla previamente en dicha composición de resina. El aparato de pulverización normalmente comprende una bomba, un regulador de presión, una pistola de pulverización, y un calentador de línea.

Dependiendo de la aplicación particular, tras producir un objeto moldeado de FRP al que se le aplica una capa de tipo gelcoat, se aplica un revestimiento uretánico acrílico coloreado, etc., a la superficie de dicha superficie de resina de tipo gelcoat curada del objeto moldeado de la presente invención.

Lo siguiente proporciona una explicación del molde de moldeo para el moldeo de plásticos reforzados con fibra de la presente invención.

El molde de moldeo para el moldeo de plástico reforzado con fibras de la presente invención incluye preferiblemente la capa superficial (A), la capa plástica reforzada con fibras (C), y la capa intermedia (B) como una capa intermedia entre la capa superficial (A) y la capa plástica reforzada con fibras (C). Aunque los moldes típicos para el moldeo de plástico reforzado con fibras están formados de una capa de resina de tipo gelcoat curada y una capa plástica reforzada con fibras, en la presente invención la provisión de la capa intermedia (B) da como resultado un molde de moldeo de FRP que tiene una elevada suavidad de la superficie y poca dependencia de la temperatura de moldeo. A continuación, se describe un ejemplo específico para obtener un molde para el moldeo de plástico reforzado con fibras de la presente invención.

Para el método de la obtención de un molde para el moldeo de plástico reforzado con fibras de la presente invención, se puede usar un método en el que se obtiene la denominada matriz mediante métodos resistentes. Por ejemplo, el material del molde es preferiblemente un material que tiene niveles bajos de humedad y componentes de resina, y sufre pocos cambios dimensionales, y los ejemplos de materiales que se pueden usar incluyen materiales homogéneos tales como madera contrachapada impermeable, cedro, lauán, ciprés y teca. Subsiguientemente, se llevan a cabo el llenado normal con relleno y el sellado hermético de la resina, y para la resina para el revestimiento de acabado de la superficie, se reviste mediante pulverización, o se reviste mediante rocha, una composición de resina que contiene estireno, acetona, un agente de curado, etc., en la que se añade una masilla (mascarilla) mezclada con Aerosil, carbonato de calcio, talco, etc. a un acelerador del curado que contiene un tipo de resina de poliéster de revestimiento, etc., y después se cura. A continuación, el molde se puede pulir secuencialmente en húmedo entonces usando lijas impermeables #200, #400 y #600, para suavizar la superficie para uso como una matriz. Sin embargo, la matriz usada en la presente invención no está limitada a la producida por el método anterior.

Se aplica un agente de liberación del molde, en forma de un agente de liberación del molde a base de cera o a base de poli(alcohol vinílico), a la matriz pulida, seguido del uso de la resina de tipo gelcoat anterior para aplicar el denominado revestimiento con la capa gelcoat al molde, impartiendo la coloración y tixotropía deseadas, y de la aplicación con una brocha, o de la pulverización usando una pistola de pulverización a una presión de 3 a 6 kg/cm², hasta un grosor de alrededor de 0,5 a 0,8 mm, para formar la capa de resina de tipo gelcoat curada. Para aplicar la capa de gelcoat al molde, se debe seleccionar una resina de tipo gelcoat que tenga una durabilidad que permita soportar suficientemente la exposición a monómeros diluidos, tales como estireno, durante el moldeo, a saber, que tenga una resistencia superior a disolventes, y que tenga una resistencia superior al agrietamiento, lo que permita que soporte suficientemente la separación y los impactos durante el desmoldeo del producto.

Después, la capa intermedia (B) se moldea llevando a cabo un procedimiento similar al descrito anteriormente, seguido de la laminación adicional y del moldeo de la capa plástica reforzada con fibras (C) anterior como un soporte para reforzar dicho molde de moldeo. En este momento, es deseable seleccionar y usar la composición de resina óptima y el material reforzante de fibra según el tamaño, la forma, etc., del molde. Además, para reforzar adicionalmente el molde, se puede usar, según sea necesario, madera contrachapada, barras cuadradas, tuberías, etc.

El molde para el moldeo de plástico reforzado con fibras que tiene una composición similar a la del objeto moldeado previamente mencionado obtenido de esta manera, tiene una elevada suavidad de la superficie, y muestra un cambio extremadamente pequeño en la suavidad de la superficie del molde provocado por diferencias en la temperatura del moldeo, haciéndolo de ese modo extremadamente útil. El pulido se puede realizar secuencialmente usando papeles de lija impermeables #400, #600, #800 y #1000, según sea necesario, y a la superficie se le puede dar un acabado elevado mediante un pulido ultrafino usando un compuesto para pulir. Además, en el caso de que un molde de moldeo tenga una forma compleja o una superficie irregular, se puede usar el molde como un molde dividido. Además, el molde se puede usar típicamente proporcionándolo con un ángulo de desmoldeo.

El molde de moldeo para el moldeo del plástico reforzado con fibras de la presente invención se puede usar como un molde de moldeo usado en un moldeo manual, en un moldeo por pulverización, en un moldeo RIM (moldeo por inyección de resina), VARI (inyección de resina asistida por vacío), en un moldeo de bolsa a vacío, o en otro moldeo de FRP general, y no hay restricciones particulares sobre las aplicaciones en las que se usa.

Los ejemplos del objeto moldeado de plástico reforzado con fibras de la presente invención incluyen partes de botes, motos acuáticas y automóviles, partes de motocicletas, materiales para fuera de casa, bañeras, sartenes impermeables u otros objetos moldeados que requieran una superficie lisa. Estos incluyen objetos moldeados de FRP obtenidos mediante moldeo manual, moldeo por pulverización y moldeo RTM, y no hay restricciones particulares sobre sus productos o aplicaciones. Además, el objeto moldeado de plástico reforzado con fibras de la presente invención también se puede usar en un amplio intervalo de aplicaciones de objetos moldeados de FRP que requieran una resistencia a las ampollas y una resistencia al agrietamiento, además de aplicaciones que requieran una superficie lisa exterior, una característica de la presente invención.

25 Ejemplos

Aunque lo siguiente proporciona una explicación detallada de la presente invención por medio de ejemplos, la presente invención no está limitada a estos Ejemplos. Además, el término "partes" en la explicación se refiere a partes en peso.

30 Ejemplo de Síntesis 1

Síntesis de Acrilato Epoxídico

Después de añadir 458 partes de Epicron 850 (una resina epoxídica fabricada por DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.), que tiene un equivalente epoxídico de 189, obtenida haciendo reaccionar bisfenol A y epíclorohidrina, 215 partes de ácido metacrílico, 0,35 partes de hidroquinona y 2,1 partes de trietilamina, seguido del calentamiento hasta 110°C y de la reacción durante 6 horas, se añadieron 40,0% en peso de monómero de estireno y 0,06 partes de trihidroquinona, para obtener una composición de resina que contiene 60,0% en peso de acrilato epoxídico, y que tiene una viscosidad de 4,3 dPa.s. Además, se añadieron 20 partes de monómero de estireno a 100 partes de la composición de resina resultante, para obtener la composición de resina de acrilato epoxídico (1).

Ejemplo de Síntesis 2

45 *Síntesis de Poliéster Insaturado*

Se cargaron 1509 partes de trietilenglicol, 664 partes de dipropilenglicol, 1887 partes de anhídrido ftálico, y 221 partes de anhídrido maleico, en un matraz de cuatro bocas de 5 litros, equipado con un termómetro, un agitador, un puerto de alimentación de un gas inerte, y un condensador de reflujo, seguido del calentamiento hasta 205°C en una atmósfera de nitrógeno. Cuando el índice de acidez del sólido alcanzó 18,6, se añadieron 0,10 partes de trihidroquinona y 27% en peso de monómero de estireno, para obtener una composición de resina que contiene 73,0% en peso de poliéster insaturado, y que tiene un índice de acidez de 13,5 y una viscosidad de 12,0 dPa.s. Además, se añadieron 30 partes de monómero de estireno a 100 partes de la composición de resina resultante, para obtener una composición de resina de poliéster insaturado (2).

55 Ejemplo de Síntesis 3

Síntesis de Poliéster Insaturado

Se cargaron 760,8 partes de propilenglicol, 620,7 partes de etilenglicol, 1480 partes de anhídrido ftálico, y 981 partes de anhídrido maleico, en un matraz de cuatro bocas de 5 litros, equipado con un termómetro, un agitador, un puerto de alimentación de un gas inerte, y un condensador de reflujo, seguido del calentamiento hasta 205°C en una atmósfera de nitrógeno. Cuando el índice de acidez del sólido alcanzó 40,5, se añadieron 0,10 partes de trihidroquinona y 34% en peso de monómero de estireno, para obtener una composición de resina que contiene 66,0% en peso de poliéster insaturado, y que tiene un índice de acidez de 26,7 y una viscosidad de 10,2 dPa.s. Además, se añadieron 25 partes de monómero de estireno a 100 partes de la composición de resina resultante, para obtener una composición de resina de poliéster insaturado (3).

Ejemplo de Síntesis 4

Síntesis de Poliéster Insaturado

5 Se cargaron 837 partes de propilenglicol, 523 partes de etilenglicol, 814 partes de anhídrido ftálico, y 1618 partes de anhídrido maleico, en un matraz de cuatro bocas de 5 litros, equipado con un termómetro, un agitador, un puerto de alimentación de un gas inerte, y un condensador de reflujo, seguido del calentamiento hasta 205°C en una atmósfera de nitrógeno. Cuando el índice de acidez del sólido alcanzó 36,9, se añadieron 0,10 partes de trihidroquinona y 34% en peso de monómero de estireno, para obtener una composición de resina que contiene 66,0% en peso de poliéster insaturado, y que tiene un índice de acidez de 24,1 y una viscosidad de 9,7 dPa·s. Además, se añadieron 22 partes de monómero de estireno a 100 partes de la composición de resina resultante, para obtener una composición de resina de poliéster insaturado (4).

Ejemplo de Síntesis 5

15 *Síntesis de Acrilato Uretánico*

Se cargaron 174 partes de isocianato de toluidina (TDI) y 350 partes de PPG, que tiene un peso molecular medio numérico de 700, en un matraz de cuatro bocas de 1 litro, equipado con un termómetro, un agitador, un puerto de alimentación de gas inerte, y un condensador de reflujo, y se dejaron reaccionar durante 5 horas a 80°C en una atmósfera de nitrógeno. Puesto que los equivalentes de NCO alcanzaron 530, que es casi el mismo valor que el valor teórico, y se estabilizaron, la mezcla se enfrió hasta 40°C, seguido de la adición de 130 partes de metacrilato de 2-hidroxietilo, y se hizo reaccionar durante 4 horas a 80°C en una atmósfera de nitrógeno. Después de confirmar que el contenido (%) de grupos isocianato era 0,1% o menos, se añadieron 0,05 partes de trihidroquinona y 0,025 partes de butilcatecol terciario, y, después de reducir la temperatura hasta 50°C, se añadieron 440 partes de estireno, para obtener la composición de resina de poliácilato uretánico (5) que contiene 60% de resina no volátil, y que tiene una viscosidad de Gardner de I-J.

Ejemplo de Síntesis 6

30 *Síntesis de Poliéster Insaturado*

Se cargaron 312 partes de neopentilglicol, 159 partes de dietilenglicol, 50 partes de propilenglicol y 382 partes de ácido isoftálico en un matraz de cuatro bocas de 5 litros, equipado con un termómetro, un agitador, un puerto de alimentación de un gas inerte, y un condensador de reflujo, seguido del calentamiento hasta 210°C. Tras permitir que reaccionasen hasta que el índice de acidez alcanzó 2, se cargaron en el matraz 255 partes de anhídrido maleico, seguido del calentamiento hasta 205°C en una atmósfera de nitrógeno. Cuando el índice de acidez del sólido alcanzó 4,0, se añadieron 0,10 partes de trihidroquinona y 585 partes de monómero de estireno, para obtener una composición de resina de poliéster insaturado (6) que contiene 61,5% en peso, y que tiene un índice de acidez de 4,0 y una viscosidad de 14,0 dPa·s.

Ejemplo 1

Producción de Placa de Colada

45 Se añadieron 0,5 partes de naftenato de cobalto al 6% como acelerador de curado, y 1,0 partes de peróxido de metiletilcetona (MEKPO) al 55% como agente de curado, a 100 partes de una composición de resina curable que incluye una mezcla de 40% en peso de la composición de resina de acrilato epoxídico (1) y 60% en peso de la composición de resina de poliéster insaturado (2), seguido de la producción de una placa de colada según la sección 5.2.3 de JIS-K-6919.

Medida del Porcentaje de Alargamiento en la Tracción, de la Resistencia a la Tracción y de la Temperatura de Deflexión del Calor (HDT) de la Placa de Colada

55 Se cortaron de la placa de colada probetas nº 1 según JIS-K-7113, seguido de la medida del porcentaje de alargamiento en la tracción y de la medida de la resistencia a la tracción para $n = 5$, basándose en las definiciones previamente mencionadas de los términos técnicos. Además, la carga de deflexión de carga (temperatura de deflexión del calor) se midió según JIS-K-7207, usando dicha placa de colada. Las medidas realizadas a temperatura ambiente se denominaron como "RT".

60 *Medida de la Dureza Barcol*

Los valores medidos usando el medidor de dureza de materiales blandos Modelo GYZ-J-935, basándose en las definiciones previamente mencionadas de los términos técnicos, se expresaron como valores de HBI-B. Además, los valores medidos usando el medidor de dureza de materiales duros GYZ-J-934-1 se expresaron como los valores de HBI-A.

ES 2 299 457 T3

Producción de Composición de Resina de Capa Intermedia

Se mezclaron 0,5 partes de un acelerador del curado (naftenato de cobalto al 6%), 0,1 partes de agente de curado (dimetilanilina), 2,3 partes de agente tixotrópico (Aerosil #200, fabricado por Nippon Aerosil Co., Ltd.), 77 partes de carbonato de calcio (SS-80, que tiene un tamaño medio de partículas de 2,61 micrómetros, según se calcula a partir de la superficie específica) como carga, y 3 partes de carga hueca (Dualite-M6017AE, fabricada por Pierce & Stevens Co., que tiene un volumen de 50%, y un diámetro de 90 micrómetros), con respecto a 100 partes de la composición de resina curable que incluye una mezcla de 45% en peso de la composición de resina de acrilato epoxídico del Ejemplo de Síntesis (1) y 55% en peso de la composición de resina de poliéster insaturado del Ejemplo de Síntesis (2), de la misma manera que la composición de resina para la producción de la placa de colada, para obtener una composición (1) de capa intermedia ajustando la viscosidad de 45,0 dPa.s y la tixotropía de 6,7.

Se añadieron 1,0 partes de MEKPO al 55% a 100 partes de la composición (1) de capa intermedia resultante, y se midió el tiempo de gelificación a temperatura normal, según la sección 4.8 de JIS-K-6901. El tiempo de gelificación a temperatura normal de la composición (1) de capa intermedia fue 7,5 minutos.

Producción de la Capa de Resina de Gelcoat Curada

Se pulverizó una composición de resina de tipo gelcoat, en la que se mezclaron 10 partes de pigmento (Polyton White 107J, fabricado por DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.), 0,5 partes de naftenato de cobalto al 6% y 1,0 partes de agente de curado (Parmec N, fabricado por Nippon Oil Co., Ltd.) con 100 partes de una composición de resina de tipo gelcoat transparente (POLYLITE GC-560 fabricada por DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.), sobre una placa de vidrio (350 x 350 mm) tratada con un agente de liberación del molde, hasta un grosor de 0,4 mm por medio de una pistola de pulverización Modelo W-77 (fabricada por Iwata Tosoki Co., Ltd., y que tiene un diámetro de 2,5 mm), y después se curó a temperatura normal hasta que estuvo libre de pegajosidad.

Producción de Capa de Resina de Tipo Gelcoat Curada-Capa Intermedia

Después, usando una pistola de pulverización Modelo HLL-900 (fabricada por Higashi-giken Co., Ltd.), se pulverizó una capa intermedia sobre la capa de gelcoat anterior, hasta un grosor de 1,5 mm, a una mezcla de 1,0 partes de agente de curado (Parmec N, fabricado por Nippon Oil Co., Ltd.), a 100 partes de la composición (1) de resina de capa intermedia, y después se curó a temperatura normal hasta que estuvo libre de pegajosidad.

Formación de Capa de Plástico Reforzado con Fibras/Producción de Lámina de Plástico Reforzado con Fibras

Se mezcló 1,0 partes de agente de curado (Parmec N, fabricado por Nippon Oil Co., Ltd.) con 100 partes de resina de laminación FRP para el moldeo manual (POLYLITE FH-123-NM, fabricado por DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.), y la formación del laminado de FRP se realizó sobre la capa intermedia anterior con una composición de fibra de vidrio de MM' RMR.

M: fieltro de hebra cortada de 450 g/m² (fabricado por NITTOBO CO., LTD.), contenido de vidrio: 33% en peso

M': fieltro de hebra cortada de 600 g/m² (fabricado por NITTOBO CO., LTD.), contenido de vidrio: 33% en peso

R: tejido de mechas continuas de 600 g/m² (fabricado por NITTOBO CO., LTD.), contenido de vidrio: 50% en peso.

Después de curar durante 72 horas a temperatura normal, se realizó el desmoldeo para obtener el objeto A moldeado de plástico reforzado con fibras, que comprende la capa de resina de gelcoat curada (A), la capa intermedia (B), y la capa de plástico reforzado con fibras (C).

Evaluación del Objeto A Moldeado de Plástico Reforzado con Fibras

Evaluación de la Suavidad de la Superficie

Se midió la suavidad de la superficie inmediatamente después de desmoldear, y una semana después, para el objeto A moldeado de plástico reforzado con fibras, usando WaveScan Plus (fabricado por BYK-Gardner Co.). El valor* de tensión de GM, calculado usando WaveScan Plus (fabricado por BYK-Gardner Co.), se usó como el indicador de la suavidad de la superficie.

*: Cuanto mayor es el valor de la tensión de GM (max. 21), mejor es la suavidad de la superficie. En la Tabla 1 se muestran los resultados de la evaluación.

Evaluación de la Resistencia al Agrietamiento de la Capa de Resina de Gelcoat Curada

Se cortó un objeto A moldeado de plástico reforzado con fibras en anchuras de 25 mm, y se realizó un ensayo de flexión usando para la envergadura una distancia de 1,6 veces (mm) el grosor. Se aplicó una carga desde la superficie laminada, y se realizó una evaluación basándose en que cuanto mayor es la cantidad de deflexión cuando se producen grietas en la capa de resina de gelcoat, mejor es la resistencia al agrietamiento. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1, de la misma manera que la suavidad de la superficie.

Evaluación de la Resistencia a la Formación de Ampollas

El objeto A moldeado de plástico reforzado con fibras se cortó en cuadrados que miden 10 cm de lado, y se realizó un ensayo de ebullición de un lado con agua caliente a 92°C. La superficie revestida con el gelcoat se examinó visualmente para determinar la presencia de ampollas. Según los resultados, se observó que el objeto A moldeado de plástico reforzado con fibras, provisto con una capa intermedia según la presente invención, demuestra una elevada resistencia a la formación de ampollas, en comparación con un objeto moldeado de un ejemplo de referencia. Aunque se formaron ampollas después de 50 horas del ensayo de ebullición de un lado para el objeto moldeado obtenido en el ejemplo de referencia, no se observó que el objeto A moldeado de plástico reforzado con fibras, obtenido en el Ejemplo 1, formase ampollas incluso después de 200 horas del ensayo de ebullición de un lado.

Además, aunque los resultados de la medida del Ejemplo 1 se muestran en la Tabla 1, puesto que el valor de HDT (temperatura de deflexión del calor) fue a alrededor de la temperatura ambiente, está indicado como RT.

Ejemplo 2

La evaluación se realizó de la misma manera que el Ejemplo 1, con la excepción de usar 80% en peso de la composición de resina de acrilato epoxídico usada en el Ejemplo 1, y 20% en peso de la composición (3) de resina de poliéster insaturado para la composición de resina curable, que usa 51 partes de carbonato de calcio (NS-100 que tiene un tamaño medio de partículas de 2,12 micrómetros, según se calcula a partir de la superficie específica), 4 partes de fibra hueca (Dualite-M6017AE, fabricada por Pierce & Stevens Co., que tiene un volumen de 50%, y un diámetro de 90 micrómetros) y 30 partes de carbonato de calcio (R, fabricado por Maruo Calcium Co., Ltd., que tiene un tamaño medio de partículas de 7,4 micrómetros, según se calcula a partir de la superficie específica) como cargas, usando 2,3 partes de REOLOSIL QS-20L (fabricado por Tokuyama Co., Ltd.) como agente tixotrópico, y ajustando la viscosidad de la composición de resina de la capa intermedia a 47,0, y la tixotropía a 6,5. En la Tabla 1 se muestran estos resultados.

Ejemplo 3

La evaluación se realizó de la misma manera que el Ejemplo 1, con la excepción de usar 100 partes de la composición (1) de resina de acrilato epoxídico para la composición de resina curable, y de ajustar la viscosidad de la composición de resina de la capa intermedia a 47,0, y la tixotropía a 6,9. En la Tabla 1 se muestran estos resultados.

Ejemplo 4

La evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 3, con la excepción de usar 57 partes de carbonato de calcio (SS-80, fabricado por Nitto Funka Co., Ltd., que tiene un tamaño medio de partículas de 2,6 micrómetros según se calcula a partir de la superficie específica) y 3 partes de fibra hueca (Dualite-M6017AE, fabricada por Pierce & Stevens Co., que tiene un volumen de 50%, y un diámetro de 90 micrómetros) como carga, y ajustando la viscosidad de la composición de la capa intermedia a 30,0, la tixotropía a 6,5, y el tiempo de gelificación a 25,5 minutos. En la Tabla 1 se muestran estos resultados.

TABLA 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Composición de resina curable	(1)/(2) = 45/55 (%)	(1)/(3) = 80/20 (%)	(1) 100 (%)	(1) 100 (%)
Porcentaje de alargamiento (%)	28	5,0	7,0	7,0
Dureza Barcol	60 (HBI-B)	40 (HBI-A) 76 (HBI-B)	36 (HBI-A) 75 (HBI-B)	36 (HBI-A) 75 (HBI-B)
Resistencia a la tracción (MPa)	15	64	75	75
HDT (°C)	RT	92	102	102

ES 2 299 457 T3

5	Cantidad de carga (partes)				
	Carb. de Cal. SS-80	77		77	57
10	Carb. de Cal NS-100		51		
	Carb. de Cal R	3	30		
	Fibra hueca*		4	3	3
15	Cantidad de agente tixotrópico	2,3	2,3	2,3	2,3
20	(partes)	Aerosil #200	REOLOSIL QS20L	Aerosil #200	Aerosil #200
25	Composición de la capa intermedia:	45,0	47,0	47,0	30
	Viscosidad	6,7	6,5	6,9	6,5
30	Tixotropía	7,5	7,0	6,5	25,5
	Tiempo de gelificación				
35	Suavidad de la superficie				
	Después de desmoldear	20,5	20,6	20,5	20,2
40	Después de 72 horas	19,4	20,2	20,3	20,0
45	Deflección de agrietamiento (mm)	4,4	3,0	3,0	4,5
50	Notas	Excelente suavidad de la superficie, sin cambio a lo largo del tiempo. Mayor deflección que en el pasado, excelente resistencia al agrietamiento	Igual que a la izquierda	Igual que a la izquierda	Igual que a la izquierda
55					
60					
65					

ES 2 299 457 T3

Ejemplo 5

La evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de usar 80 partes de la composición (1) de resina de acrilato epoxídico y 20 partes de la composición (5) de la resina de acrilato uretánico para la composición de resina curable, y de ajustar la viscosidad de la composición de resina de la capa intermedia a 45,0, y la tixotropía a 6,8. En la Tabla 2 se muestran estos resultados.

Ejemplo 6

La evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de usar 80 partes de composición (1) de resina de acrilato epoxídico y 20 partes de composición (6) de resina de poliéster insaturado para la composición de resina curable, y de ajustar la viscosidad de la composición de la capa intermedia a 50,0, y la tixotropía a 6,9. En la Tabla 2 se muestran estos resultados.

Ejemplo 7

La evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de usar 100 partes de la composición (6) de la resina de poliéster insaturado para la composición de resina curable, y de ajustar la viscosidad de la composición de resina de la capa intermedia a 49,0, y la tixotropía a 7,1. En la Tabla 2 se muestran estos resultados.

Ejemplo 8

La evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de usar 100 partes de la composición (1) de resina de acrilato epoxídico para la composición de resina curable, y de ajustar la viscosidad de la composición de resina de la capa intermedia a 70,2, y la tixotropía a 6,5. En la Tabla 2 se muestran estos resultados.

TABLA 2

	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Composición de resina curable	(1)/(5) = 80/20 (%)	(1)/(6) = 80/20 (%)	(6) 100 (%)	(6) 100 (%)
Porcentaje de alargamiento (%)	21	5,8	5,0	7,0
Dureza Barcol	18 (HBI-A) 60 (HBI-B)	40 (MBI-A) 74 (HBI-B)	42 (HBI-A) 75 (HBI-B)	36 (HBI-A) 75 (HBI-B)
Resistencia a la tracción (MPa)	31	62	83	75
HDT (°C)	RT	90	82	102
Cantidad de carga (partes)				
Carb. de Cal. SS-80	77	77	77	77
Fibra hueca*	3	3	3	3
Cantidad de agente tixotrópico (partes)	2,3 REOLOSIL QS20L	2,3 REOLOSIL QS20L	2,3 REOLOSIL QS20L	2,3 REOLOSIL QS20L
Composición de la capa intermedia:	45,0	42,0	49,0	70,2
Viscosidad	6,8	6,9	7,1	6,5
Tixotropía	7,0	6,5	7,0	7,5
Tiempo de geli-				

ES 2 299 457 T3

	ficación				
5	Suavidad de la superficie				
	Después de des-	20,4	20,5	20,6	20,5
10	moldear				
	Después de 72	19,5	20,2	20,2	20,4
	horas				
15	Deflección del agrietamiento (mm)	4,0	3,0	2,9	2,9
20	Notas	Excelente suavidad de la superfi-	Igual que a la izquierda	Igual que a la izquier-	Igual que a la izquierda
25		cie, sin cam-		da	
30		bio a lo lar-			
		go del tiem-			
35		po. Mayor deflección que en el pasado, exce-			
		lente resis-			
40		tencia al agrietamiento			

Ejemplo 9

Se obtuvo un objeto moldeado de plástico reforzado con fibras, de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que no se proporcionó una capa de resina de tipo gelcoat (sin gelcoat), y de usar la composición de resina usada como la composición de resina de la capa intermedia en el Ejemplo 1 para la capa superficial.

Además, se mezclaron 23 partes de agente de curado (Burnock DN-980) con 100 partes de resina acrílica (Acryldic A-801-P) como material de revestimiento, seguido del revestimiento por pulverización, del curado durante 30 minutos a 60°C, y después durante 24 horas a temperatura normal, y de la medición de la suavidad de la superficie del objeto moldeado una semana más tarde, de la misma manera como se ha descrito previamente.

Los resultados de la suavidad de la superficie fueron tales que el valor de tensión de GM fue 20,2, y el valor de tensión de GM 72 horas después del desmoldeo fue 19,8, confirmando de ese modo que se mantiene una elevada suavidad de la superficie, de la misma manera que los resultados para el Ejemplo 1.

Ejemplo 10

Con la excepción de usar como resina de tipo gelcoat una resina de gelcoat de molde (NC-72370, fabricada por Nippon Fellow Co., Ltd.), se evaluó como molde de moldeo para el moldeo de plástico reforzado con fibras un objeto moldeado de plástico reforzado con fibras obtenido de la misma manera que en el Ejemplo 3. El molde de moldeo resultante se sometió a cambios de temperatura de 20°C, 60°C y 80°C, y se midió la suavidad de la superficie del molde a cada temperatura usando el método de evaluación de la suavidad de la superficie descrito previamente. En la Tabla 3 se muestran esos resultados. Se confirmó que el molde de moldeo producido según la presente invención muestra apenas ningún cambio en la suavidad de la superficie provocada por cambios en la temperatura.

ES 2 299 457 T3

Ejemplo Comparativo 1

La evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de usar 80% en peso de la composición (2) de resina de poliéster insaturado y 20% en peso de la composición (3) de resina de poliéster insaturado como resina insaturada curable por polimerización, y de ajustar la viscosidad de la composición de resina de la capa intermedia a 38,7, y la tixotropía a 6,8. En la Tabla 3 se muestran esos resultados.

Ejemplo Comparativo 2

La evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de usar 100 partes de la composición (4) de resina de poliéster insaturado como resina insaturada curable por polimerización, y de ajustar la viscosidad de la composición de resina de la capa intermedia a 41,2, y la tixotropía a 7,1. En la Tabla 3 se muestran esos resultados.

Ejemplo Comparativo 3

La evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de usar 25 partes de carbonato de calcio (SS-30, fabricado por Nitto Funka Co., Ltd., que tiene un tamaño medio de partículas de 7,41 micrómetros, según se calcula a partir de la superficie específica) como carga, de usar 1,3 partes de agente tixotrópico (Aerosil #200), y de ajustar la viscosidad de la composición de resina de la capa intermedia a 19,3, y la tixotropía a 5,6. En la Tabla 3 se muestran esos resultados.

Ejemplo Comparativo 4

La evaluación se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de usar 170 partes de carbonato de calcio (R, fabricado por Maruo Calcium Co., Ltd., que tiene un tamaño medio de partículas de 7,4 micrómetros, según se calcula a partir de la superficie específica) como carga, y de ajustar la viscosidad de la composición de resina de la capa intermedia a 140,0, y la tixotropía a 6,1. En la Tabla 3 se muestran esos resultados.

Ejemplo Comparativo 5

Con la excepción de no usar una capa intermedia, que es una característica de la presente invención, se usó un objeto moldeado de plástico reforzado con fibras, obtenido de la misma manera que en el Ejemplo 10, para la evaluación como un molde de moldeo de plástico reforzado con fibras de la técnica anterior. La suavidad de la superficie de este molde de moldeo fue tal que se observó la impresión del patrón de fibras desde la capa de plástico reforzado con fibras, y la suavidad de la superficie fue mala. En la Tabla 3 se muestran esos resultados.

Además, la superficie se pulió subsiguientemente con papeles de lija impermeables #400, #600, #800 y #1000, seguido de un pulido de la superficie usando un compuesto para pulir, para producir un molde de moldeo con una superficie de molde que tiene un valor de tensión de GM de 19,0, según se determina mediante la evaluación de la suavidad de la superficie previamente mencionada. Después, a fin de observar los efectos del cambio de la temperatura sobre la superficie del molde, el molde de moldeo se sometió a temperaturas de 20°C, 40°C, 60°C y 80°C de la misma manera que en el Ejemplo 10, y se midió la suavidad de la superficie a cada temperatura usando el método de evaluación de la suavidad de la superficie mencionado previamente. En la Tabla 4 se muestran esos resultados. Se observó que la suavidad de la superficie del molde de moldeo cambia y se ve alterada por los cambios de la temperatura.

TABLA 3

	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2	Ej. Comp. 3	Ej. Comp. 4	Ej. Comp. 5
Composición de resina curable	(2) / (3) = 80/20 (%)	(4) = 100 (%)	(1) / (2) 45/55 (%)	(1) / (2) 45/55 (%)	Ninguna
Porcentaje de	64	1,7	28	28	Ninguno

ES 2 299 457 T3

5	alargamiento (%)					
	Dureza Barcol	40 (HBI-B)	44 (HBI-A) 76 (HBI-B)	60 (HBI-B)	60 (HBI-B)	-
10	Resistencia a la tracción (MPa)	7	60	15	15	-
15	HDT (°C)	RT	112	RT	RT	-
20	Cantidad de carga (partes)	77	77			Ninguna
25	Carb. de Calc. SS-80			25		
30	Carb. de Calc. SS-30				170	
	Carb. de Calc. R	3	3	-	-	
	Fibra hueca*					
35	Cantidad de agente tixotrópico	2,3 Aerosil #200	2,3 Aerosil #200	1,3 Aerosil #200	2,3 Aerosil #200	Ninguna
40	Composición de la capa intermedia:					Ninguna
45	Viscosidad	38,7	41,2	19,3	140	
	Tixotropia	6,8	7,1	5,6	6,1	
50	Suavidad de la superficie				No pulverizable	-
55	Después de desmoldear	19,0	19,8	18,2		17,0
	Después de 72 horas	14,6	18,7	14,1		15,2
60	Deflexión del agrietamiento (mm)	5,0	1,8	3,0	No pulverizable	2,1
65	Notas	Suavidad superior	Suavidad superior de la	Suavidad superior	Dificultad para pul-	Sin capa intermedia

ES 2 299 457 T3

	de la superficie después de desmoldear, pero cambios a lo largo del tiempo, suavidad de la superficie inferior a la técnica anterior	superficie, pero baja deflexión y resistencia inferior al agrietamiento	de la superficie después de desmoldear, pero cambios a lo largo del tiempo, suavidad de la superficie inferior a la técnica anterior	verizar con un pulverizador, incapaz de formar la capa intermedia	(B), según la técnica anterior
--	--	---	--	---	--------------------------------

TABLA 4

	Temperatura del molde	Ejemplo 10	Ej. Comp. 5
Evaluación de la suavidad de la superficie del molde de moldeo según los cambios de temperatura	20°C 40°C 60°C 80°C	20,5 20,4 20,4 20,2	19,0 18,5 17,5 15,5
Notas		Elevada suavidad de la superficie, mantenida independientemente de los cambios en la temperatura del molde	Suavidad de la superficie alterada por cambios en la temperatura del molde

ES 2 299 457 T3

La presente invención proporciona un objeto moldeado de plástico reforzado con fibras que tiene una suavidad superior de la superficie, que es estable con respecto a cambios de temperatura, a saber, cuya superficie no se ve afectada por cambios de la temperatura, inhibe la aparición de ampollas de la superficie con respecto a la resistencia al agua caliente, y tiene un gran intervalo de tolerancia de la cantidad de deflexión y deformación, permitiendo que evite el agrietamiento de la capa superficial, y proporciona su método de producción y su molde de moldeo.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un objeto moldeado de plástico reforzado con fibras que incluye una capa superficial (A) que contiene un material polimérico, una capa intermedia (B), y una capa de plástico reforzado con fibras (C),

en el que (1) dicha capa intermedia (B) está compuesta de un producto curado de una composición de la capa intermedia que comprende una composición de resina curable que incluye un monómero insaturado polimerizable y una resina insaturada curable por polimerización, una carga, y un agente tixotrópico

(2) dicha composición de resina curable es capaz de formar una placa de colada que tiene un porcentaje de alargamiento en la tracción de 3 a 50%, y una dureza Barcol (valor B) de 50 o más mediante su curado,

(3) el contenido de dicha carga es 30 a 150 partes en peso con relación a 100 partes en peso de dicha composición de resina curable, y dicha carga contiene una carga hueca que tiene un tamaño medio de partículas de 5 a 200 μm , y

(4) el contenido de dicho agente tixotrópico es 1 a 4 partes en peso con relación a 100 partes en peso de dicha composición de resina curable.

2. Un objeto moldeado de plástico reforzado con fibras según la reivindicación 1, en el que dicha composición de resina curable tiene un tiempo de gelificación de 10 a 30 minutos, y una viscosidad de 20 a 40 poise.

3. Un objeto moldeado de plástico reforzado con fibras según la reivindicación 1, en el que dicha composición de resina curable tiene un tiempo de gelificación de 3 a 8 minutos, y una viscosidad de más de 40 pero no más de 100 poise.

4. Un objeto moldeado de plástico reforzado con fibras según la reivindicación 1, en el que dicha resina insaturada curable por polimerización es al menos un tipo seleccionado de un grupo que incluye resina de epoxi(met)acrilato, resina de uretano(met)acrilato, y poliéster insaturado.

5. Un objeto moldeado de plástico reforzado con fibras según la reivindicación 1 ó 4, en el que dicha composición de resina curable es capaz de formar una placa de colada que tiene un porcentaje de alargamiento en la tracción de 3 a 10%, y una dureza Barcol (valor B) de 50 a 95 mediante su curado.

6. Un objeto moldeado de plástico reforzado con fibras según la reivindicación 1 ó 4, en el que dicha composición de resina curable es capaz de formar una placa de colada que tiene una temperatura de deflexión del calor de 60°C o más, una resistencia a la tracción de 10 MPa o más, y una dureza Barcol (valor A) de 30 o más.

7. Un objeto moldeado de plástico reforzado con fibras según la reivindicación 1, en el que dicha fibra es polvo de carbonato de calcio.

8. Un objeto moldeado de plástico reforzado con fibras según la reivindicación 1 ó 4, en el que dicha capa superficial (A) está compuesta de un producto curado de una resina de tipo gelcoat.

9. Un molde de moldeo equipado con el objeto moldeado de plástico reforzado con fibras según la reivindicación 1.

10. Un método para producir un objeto moldeado de plástico reforzado con fibras, que comprende:

(1) formar una capa superficial (A) con una resina de tipo gelcoat sobre una superficie interna del molde;

(2) pulverizar una composición de capa intermedia sobre dicha capa superficial (A), seguido del curado para formar una capa intermedia (B); y

(3) curar una composición de capa de plástico reforzado con fibras que incluye un material reforzante de fibras y una composición de resina curable que contiene un monómero insaturado polimerizable y una resina insaturada curable por polimerización, sobre dicha capa intermedia (B), para formar una capa de plástico reforzado con fibras (C),

en el que dicha composición de la capa intermedia incluye una composición de resina curable que contiene un monómero insaturado polimerizable y una resina insaturada curable por polimerización, una carga, y un agente tixotrópico,

dicha composición de resina curable es capaz de formar una placa de colada que tiene un porcentaje de alargamiento en la tracción de 3 a 50%, y una dureza Barcol (valor B) de 50 o más mediante su curado,

ES 2 299 457 T3

el contenido de dicha carga es 30 a 150 partes en peso con relación a 100 partes en peso de dicha composición de resina curable, y dicha carga contiene una carga hueca que tiene un tamaño medio de partículas de 5 a 200 μm , y

5 el contenido de dicho agente tixotrópico es 1 a 4 partes en peso con relación a 100 partes en peso de dicha composición de resina curable.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ N° de publicación : ES 2 299 457 T3

⑫ Número de solicitud: E 01124243

MODIFICACIÓN DEL FOLLETO DE PATENTE

Debido a la publicación de corrección de errores de la Oficina Europea de Patentes, folleto B9, boletín de fecha 10.09.2008, se añade el siguiente párrafo en el fascículo T3, en la página 2, a partir de la línea 33 hasta la línea 35:

El documento US-A-4568604 describe un artículo moldeado reforzado con fibra, que incluye una capa superficial que contiene un material polimérico, una capa intermedia, y una capa de plástico reforzada con fibra, compuesta de un producto curado de una composición que comprende una resina curable que incluye un monómero insaturado polimerizable y una resina insaturada curable por polimerización, una carga, y un agente tixotrópico, el contenido de dicha carga es 30 a 150 partes en peso, con relación a 100 partes en peso de la composición de resina curable, y el contenido de dicho agente tixotrópico es 1 a 4 partes en peso, con relación a 100 partes en peso de la composición de resina curable.