

PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: ICI Case Q.21671 - SPAIN.

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento de preparación de un artículo polí-
mero conformado.

=====375928

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad in-
glesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank,
Londres, S.W.1., Inglaterra.

=====

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C.

CLASE <u>C.08</u> _____

SUBCLASE <u>G</u> _____

Esta invención se relaciona con artículos po-
límeros configurados y con un método de producción
de los mismos a partir de una composición que compren-
de por lo menos un monómero vinílico y los precursor-
5. res de un poliuretano reticulado.



375028

- Las condiciones bajo las cuales pueden prepararse poliuretanos reticulados, mediante reacción de un isocianato polifuncional con un compuesto polifuncional que contiene grupos reactivos con grupos isocianatos, por ejemplo grupos hidroxilo, carboxilo o amino, son bien conocidas en el arte. Por ejemplo, un poliuretano reticulado puede prepararse mediante gelación de adecuadas proporciones de tal compuesto polifuncional y un poliisocianato, siendo superior a 2 la funcionalidad de uno por lo menos de los componentes. Como variante, puede prepararse un prepolímero reaccionando tal compuesto polifuncional con un poliisocianato para producir un prepolímero terminado en isocianato. Si se desea, el prepolímero puede ser extendido en su cadena y reticulado, por ejemplo mediante ulterior reacción con otro compuesto polifuncional que contenga grupos reactivos con grupos isocianatos. Otros métodos de preparación de poliuretanos reticulados resultarán evidentes para los expertos en la materia.
5. Se ha propuesto también la producción de artículos configurados a partir de una composición que comprende un monómero vinilo y los precursores de un poliuretano reticulado, mediante polimerización simultánea del monómero vinilo y formación o gelificación del poliuretano reticulado, mientras se somete la composición a una operación de configuración. Sin embargo, este procedimiento presenta la desventaja de que puede conducir a la separación de fases entre el resultante poliuretano reticulado y el polímero vinilo en el artículo configurado, particularmente a elevadas concentraciones de monómero vinilo.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



lo, con un consiguiente efecto adverso sobre las propiedades mecánicas.

- Hemos descubierto ahora un procedimiento en el que puede evitarse sustancialmente la citada desventaja y que tiene por resultado la producción de artículos polímeros configurados que presentan en muchos casos propiedades perfeccionadas, por ejemplo superiores módulos iniciales y resistencia a los impactos, respecto a las correspondientes propiedades de artículos producidos por el procedimiento hasta ahora conocido de polimerizar simultáneamente el monómero vinilo y gelificar los precursores del poliuretano reticulado. Hemos observado también que, mediante una adecuada selección del monómero vinilo y de los precursores de poliuretano reticulado, pueden producirse artículos configurados de elevada claridad mediante el procedimiento de la presente invención y en particular artículos dotados de una claridad muy perfeccionada respecto a los artículos preparados por el procedimiento hasta ahora conocido.
5. De acuerdo con la presente invención, proporcionamos un procedimiento para la preparación de un artículo polímero configurado, mediante gel-polimerización de una composición homogénea que comprenda por lo menos un monómero vinilo y los precursores de un poliuretano reticulado y la configuración de la composición en una etapa en la que se encuentra todavía flúido, en la que la composición comprende del 5 al 95 % en peso de precursores de poliuretano reticulado, libres de grupos copolimerizables con monómero vinilo, y del 95 al 5 % en peso de un monómero vinilo por lo menos, y la gelación del poliuretano se
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- completa sustancialmente antes de que la polimerización del monómero vinilo se deje avanzar hasta el punto en que el polímero vinilo así producido forme una fase separada, y ulteriores se completa la polimerización del monómero vinilo.
5. Por monómero vinilo queremos indicar un monómero que contiene insaturación etilénica terminal de carbono-carbono y que es polimerizable y/o copolimerizable mediante radicales libres.
10. Los productos obtenidos mediante nuestro procedimiento pueden identificarse por exámen de una sección delgada efectuado con microscopía electrónica. El manchado con tetraóxido de osmio es un medio útil de identificación de la fase poliuretano. Si el proceso se ha dejado avanzar de tal manera que se forme una "fase separada", serán detectables regiones separadas de poliuretano y polímero vinilo, presentando las regiones de poliuretano unas dimensiones de 0,5 micra por lo menos y comúnmente superiores a 40 micras. Además, el polímero vinilo puede formar también regiones que presenten unas dimensiones superiores a 40 micras. Sin embargo, si el procedimiento se ha llevado a cabo correctamente, el producto se caracterizará por la aparición de dominios de polímero vinilo que tienen unas dimensiones no superiores a 10 micras y preferiblemente no mayores de 5 micras y deseablemente no superiores a 2 micras. Estos dominios están separados por regiones compuestas de poliuretano no superiores a 1000 angstroms de grosor y ordinariamente del orden de algunos centenares de unidades angstrom de grosor. Aunque en la vista bidimensional obtenida mediante micros-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



copía electrónica los dominios parecen ser partículas separadas, de hecho presentan una continuidad por toda la masa del material.

5. Si los materiales se examinan en sección mediante microscopía óptica, los productos satisfactorios parecen ser homogéneos, puesto que las regiones de poliuretano son tan delgadas que no pueden resolverse, y los dominios de polímero vinilo no se encuentran evidentemente separados. Sin embargo, los materiales insatisfactorios, en los que se ha producido la separación de fases, pueden identificarse como tales mediante microscopía óptica, puesto que las fases de poliuretano y polímero vinilo se observan de ordinario como separadas.
10. En muchos casos, particularmente cuando los productos preparados por nuestro procedimiento son transparentes, la operación según los procedimientos del arte anterior proporciona unos productos en los que se encuentran presentes fases separadas que son visibles a simple vista. Esto puede ocurrir incluso cuando los productos son opacos.
15. Los precursores del poliuretano transversalmente enlazado pueden comprender, por ejemplo, por lo menos un compuesto polifuncional que contenga grupos reactivos con grupos isocianatos y por lo menos un poliisocianato. Si se desea, los precursores pueden comprender un producto de reacción del compuesto polifuncional y el poliisocianato, por ejemplo, un prepolímero terminado en isocianato, junto con otro componente, por lo menos, capaz de enlazar transversalmente al prepolímero. Como variante, el producto de reacción puede ser, por ejemplo,
- 20.
- 25.
- 30.



un poliuretano parcialmente gelificado, formado por lo menos por un compuesto polifuncional y por lo menos un poliisocianato, con la condición de que la reacción de gelación del poliuretano parcialmente gelificado no

5. haya avanzado en una medida tal que aquél no pueda mezclarse ya con el monómero vinilo para formar una composición homogénea.

10. Al procedimiento de formación del artículo polímero configurado se hace referencia aquí por gel-polimerización, al procedimiento de formación del poliuretano reticulado, a partir de los precursores del mismo, por gelación, y al procedimiento de formación del polímero vinilo, por polimerización.

15. Hemos observado que, cuando la composición comprende del 5 al 60 % en peso de precursores de poliuretano reticulado y del 95 al 40% en peso de un monómero vinilo por lo menos, nuestro procedimiento presenta unas particulares ventajas respecto al procedimiento hasta ahora conocido de polimerizar simultáneamente el monómero vinilo y gelificar los precursores de poliuretano.
20. En este último procedimiento, se produce en general, con estos valores de la composición, una considerable separación de fases en los productos, con un consiguiente efecto adverso sobre sus propiedades.

25. Es particularmente preferible usar del 10 al 50% y especialmente del 10 al 30 % en peso, de precursores de poliuretano reticulado y del 90 al 50 %, y especialmente del 90 al 70 % en peso, de un monómero vinilo por lo menos en la composición. Tales composiciones permiten
30. la producción de artículos configurados que muestran una



sustancial mejora en sus propiedades tensiles, por ejemplo módulo inicial, y resistencia a los impactos, respecto a las propiedades de los artículos configurados preparados por el procedimiento hasta ahora conocido.

5. Efectivamente, en este último procedimiento puede producirse una considerable separación de fases entre el resultante poliuretano reticulado y el polímero vinilo, en dichas proporciones de la composición, lo que en casos extremos tiene por resultado la separación en dos capas.
- 10.

Hemos descubierto asimismo que la proporción molar entre los grupos presentes en el compuesto polifuncional que son reactivos con grupos isocianatos y los grupos isocianatos presentes en el poliisocianato, que se usan en la composición, ejerce un determinado efecto sobre las propiedades del producto y en particular sobre sus resistencia a los impactos. Para una determinada proporción entre precursores de poliuretano reticulado y monómero vinilo usada en el procedimiento, es preferible que la citada relación molar sea del orden de 0,8:1 a 1:1,1 y más preferiblemente de 0,8:1 a 1:1, cuando se desean productos dotados de una óptima resistencia a los impactos.

- 15.
- 20.
25. En el procedimiento de nuestra invención, es particularmente importante que el monómero vinilo, y cualquier polímero vinilo que pueda formarse durante la gelación del poliuretano reticulado, permanezca sustancialmente en solución en el gel, y a tal objeto es preferible que el monómero vinilo permanezca sustancialmente impolimerizado hasta que la gelación del poliuretano sea
- 30.



5. sustanciálmente completa. Si se forma una sustancial cantidad de polímero vinilo antes de completarse la gelación del poliuretano, el polímero vinilo puede formar una fase separada en el gel y en un caso extremo puede formar una capa separada, con un consiguiente efecto adverso sobre las propiedades del producto.

10. Para que la presencia de una cantidad indeseáblemente grande de polímero vinilo pueda evitarse antes de completarse sustanciálmente la gelación del poliuretano, es preferible que el monómero vinilo que se usa en el procedimiento sea liberado de vestigios de polímero, por ejemplo mediante destilación, poco antes de su uso en el procedimiento.

15. La proporción de polímero vinilo que puede tolerarse antes de que la gelación del poliuretano se complete sustanciálmente, sin que ello tenga por resultado una visible separación de fases, depende de una serie de factores, que incluyen la naturaleza del poliuretano, así como de su grado de reticulación y de la naturaleza y peso molecular del polímero vinilo que pueda encontrarse presente. Por ejemplo, para un polímero vinilo de un determinado peso molecular, la proporción del mismo que puede tolerarse sin que se produzca separación de fases disminuye al aumentar el grado de reticulación del poliuretano, y para un determinado poliuretano, la proporción de polímero vinilo que puede tolerarse sin que se produzca una separación de fases, disminuye al incrementarse el peso molecular del polímero vinilo que pueda hallarse presente. La proporción de polímero vinilo que puede tolerarse en una composición particular antes de que se

20.

25.

30.



complete sustancialmente la gelación del poliuretano, puede determinarse por medio de simple experimentación y con referencia a los ejemplos expuestos en esta descripción.

5. Al objeto de que pueda disminuirse la posibilidad de separación de fases debida a la formación de polímero vinilo durante la gelación del poliuretano, es preferible que esta gelación se efectúe tan rápidamente como sea posible. En general, la gelación del poliuretano será más rápida cuando los precursores del mismo sean de elevada funcionalidad, aunque debe entenderse que el grado de reticulación del poliuretano gelificado que aumenta con la funcionalidad de los componentes, puede tener también efecto sobre las propiedades del resultante artículo configurado, como más adelante se indica.
- 10.
15. Los precursores de los poliuretanos reticulados pueden comprender un prepolímero terminado en isocianato y por lo menos otro componente capaz de reticular al prepolímero. Este puede formarse, por ejemplo, mediante reacción de un compuesto que contenga grupos reactivos con grupos isocianatos y por lo menos un exceso molar de poliisocianato. Para que el tiempo requerido para la gelación del poliuretano mientras éste se encuentra en contacto con el monómero vinilo pueda disminuirse, el prepolímero se forma preferiblemente antes de ponerlo en contacto con el monómero vinilo. Es preferible que el agente de reticulación que ha de reaccionar con el prepolímero terminado en isocianato sea tal que tenga ^{por} resultado una rápida gelación.
- 20.
- 25.
- 30.

375928



- Pueden usarse catalizadores que incrementen el ritmo de gelación del poliuretano, por ejemplo aminas terciarias u octoato estannoso. Catalizadores particularmente eficaces son el dilaurato de dibutil-estaño o una mezcla del mismo con una amina terciaria. El tiempo que se requiere para conseguir una gelación sustancialmente completa de los precursores de poliuretano depende de una serie de factores, por ejemplo de la naturaleza de los citados precursores y de la proporción de éstos y del monómero vinilo en la composición a usar en el proceso.
- 5.
- 10.

- Así, por ejemplo, los tiempos requeridos para conseguir una gelación sustancialmente completa aumentan al disminuir la proporción de precursores de poliuretano en la composición y para unas proporciones relativas constantes entre precursores de poliuretano y monómero vinilo en la composición, el tiempo de gelación disminuye al incrementarse la funcionalidad de tales precursores.
- 15.

- El uso de un poliisocianato aromático como componente de los precursores de poliuretano tiene por resultado un tiempo de gelación más corto, en relación con el uso de un poliisocianato alifático, y unos poliisocianatos que contengan grupos isocianatos alifáticos primarios tienen por resultado unos tiempos de gelación más cortos que con el uso de poliisocianatos alifáticos que contengan grupos isocianatos secundarios o terciarios.
- 20.
- 25.

- Los tiempos de gelación requeridos para los precursores de poliuretano que contienen un compuesto poli-funcional dotado de grupos amino, hidroxilo o carboxilo,
- 30.



375928

aumentan generalmente en el orden de amino a hidroxilo a carboxilo, y los compuestos polifuncionales que contienen grupos hidroxilos primarios requieren generalmente unos tiempos de gelación más cortos que los compuestos polifuncionales que contienen grupos hidroxilos secundarios o terciarios.

5.

Hemos descubierto también que los tiempos de gelación varían en cierta medida con la naturaleza del monómero vinilo usado en el procedimiento; por ejemplo, hemos observado que para unas proporciones relativas constantes entre precursores de poliuretano y monómero vinilo, los tiempos de gelación requeridos son más cortos cuando el monómero vinilo es metacrilato metílico, que cuando el monómero vinilo es acrilonitrilo.

10.

15.

En general, cuando se completa sustancialmente la gelación del poliuretano, la composición que contiene poliuretano reticulado y monómero vinilo no fluye (a elevadas concentraciones de poliuretano reticulado) o fluye sólo muy lentamente (a bajas concentraciones de poliuretano reticulado).

20.

Los tiempos de gelación requeridos pueden determinarse por medio de simple experimentación y con referencia a los ejemplos de esta descripción.

25.

Así, por ejemplo, hemos observado que, cuando los precursores de poliuretano comprenden diisocianato de 4:4'-difenilmetano e iguales proporciones en peso de poli(propileno-glicol) de peso molecular de 2000 aproximadamente y trimetilol-propano oxipropilado, de un peso molecular de 3000 aproximadamente, y el monómero vinilo es metacrilato metílico, los tiempos requeridos para conseguir una

30.

- gelación sustancialmente completa varían entre 3/4 de hora y 1,5 horas, cuando la proporción de precursores de poliuretano varía entre el 60 y el 40 % en peso, y la proporción de monómero vinilo entre el 40 y el 60 % en peso. Los tiempos sugeridos son ordinariamente suficientes, pero en los ejemplos que siguen se usan con frecuencia tiempos mayores, pues no existe ninguna desventaja en ello, aparte del prolongado tiempo del proceso. Por otra parte, cuando los precursores de poliuretano comprenden un prepolímero terminado en isocianato y formado a partir de poli(propileno-glicol), trimetilol-propano oxipropilado y diisocianato de isoforona, y el monómero vinilo es metacrilato metílico, puede conseguirse un tiempo de gelación de 1 minuto o incluso menos, usando butano-1:4-diamina como agente de reticulación, aún cuando la composición comprenda sólo un 10 % en peso de precursores de poliuretano y un 50 % en peso de monómero vinilo.
- Como en general puede conseguirse que los precursores de poliuretano sean gelificados a temperatura ambiente y que los monómeros vinilos permanezcan no reactivos a estas temperaturas, pero polimerizables a elevada temperatura, el procedimiento se efectúa más fácilmente mediante adecuado ajuste de la temperatura a lo largo de la reacción. Así, es preferible efectuar la gel-polimerización gelificando los precursores del poliuretano reticulado y polimerizando seguidamente el monómero vinilo a una temperatura superior a aquélla a la que se efectúa la gelación de los precursores.
- Es particularmente preferible disponer la natura-
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



- leza de la composición de manera que la gelación del poliuretano se efectúe aproximadamente a temperatura ambiente o inferior, por ejemplo a 30°C ó menos, y que el monómero vinilo sea polimerizado sólo a elevadas temperaturas, por ejemplo a 40°C ó superior, preferiblemente 50°C ó superior y más preferiblemente entre 50 y 100°C.
5. Si se desea, puede incluirse un inhibidor de polimerización en la composición para reducir el grado de polimerización del monómero vinilo durante la gelación del poliuretano, o demorar el comienzo de tal polimerización, particularmente si la gelación se efectúa por encima de la temperatura ambiente.
10. El monómero vinilo puede polimerizarse mediante acción térmica y/o química y generalmente será preferible, o incluso necesario, usar un iniciador de la polimerización. La temperatura a la que ha de polimerizarse y la naturaleza del iniciador a emplear dependen del monómero vinilo.
15. Es preferible que el monómero vinilo sea polimerizado inicialmente a una temperatura sustancialmente inferior al punto de ebullición del mismo, por ejemplo a una temperatura de 20°C o más, por debajo del punto de ebullición, pues de lo contrario pueden formarse huecos indeseables en el producto.
20. Iniciadores adecuados incluyen, por ejemplo, al peróxido butílico dterciario y al azobisisobutironitrilo, cuando el monómero vinilo ha de polimerizarse a elevada temperatura. Si se desea, puede seleccionarse una adecuada combinación de inhibidor e iniciador, de manera que la polimerización del monómero vinilo pueda efectuarse a la temperatura a que son gelificados los precursores
- 25.
- 30.



375928

de poliuretano, por ejemplo a temperatura ambiente o incluso a superior temperatura.

- Como anteriormente se indica, los precursores de poliuretano pueden comprender, por ejemplo, un producto de reacción de un compuesto polifuncional, por lo menos, que contenga grupos reactivos con grupos isocianatos y por lo menos un poliisocianato, por ejemplo un poliuretano parcialmente gelificado, formado a partir de aquél. Hemos observado que, en ciertas circunstancias, puede ser ventajoso usar tal poliuretano parcialmente gelificado como precursor. Así, por ejemplo, cuando la composición usada en el procedimiento de nuestra invención comprende una elevada proporción de un monómero vinilo por lo menos y una baja proporción de precursores de poliuretano reticulado, por ejemplo del 5 al 20 % en peso de tales precursores y del 95 al 80 % en peso de un monómero vinilo por lo menos, el tiempo requerido para gelificar el poliuretano cuando los precursores de la composición comprenden por lo menos un compuesto polifuncional y por lo menos un poliisocianato, puede ser inconvenientemente largo, y con bajas proporciones de precursores de poliuretano reticulado, dentro de los citados valores, la gelación puede no ser posible en ciertas circunstancias. El éxito en la consecución de la gelación y/o en la reducción del tiempo de la misma, puede lograrse en este caso usando un poliuretano parcialmente gelificado como precursor, y en otra versión de nuestra invención proporcionamos un procedimiento de acuerdo con la misma, que comprende la gelación de los precursores de un poliuretano reticulado, solo o en mezcla con un monóme-
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

375928



- ro vinilo por lo menos, añadiendo durante la gelación del poliuretano y antes de su completamiento por lo menos un monómero vinilo o añadiendo ulteriores incrementos de un monómero vinilo por lo menos, para formar una composición homogénea, completándose luego sustancialmente la gelación de los precursores de poliuretano reticulado, antes de que se deje avanzar la polimerización del monómero vinilo hasta el punto en que el polímero vinilo así producido forme una fase separada, completándose seguidamente la polimerización del monómero vinilo.
- 5.
- 10.
- Hemos descubierto que, al realizar el procedimiento de nuestra invención de acuerdo con la versión anteriormente descrita, es conveniente efectuar aquél partiendo con una composición homogénea, por ejemplo de proporciones aproximadamente iguales en peso de precursores de poliuretano y por lo menos un monómero vinilo y, después de haberse iniciado la reacción de gelación, añadir a la composición otros incrementos de un monómero vinilo por lo menos, al avanzar la reacción de gelación hasta conseguirse la deseada composición. Naturalmente, es necesario que la reacción de gelación no haya avanzado en una medida tal que el monómero vinilo no pueda mezclarse ya con el poliuretano parcialmente gelificado para formar una composición homogénea.
- 15.
- 20.
- 25.
- La composición deberá configurarse antes de la gelación del poliuretano y antes de que la polimerización del monómero vinilo haya progresado en una medida tal que la composición no sea ya suficientemente fluida para su configuración. Así, la composición puede configurarse durante el proceso de gelación del poliuretano. Como varían
- 30.



7-9-57

- 16 -

375928

te, si fuese conveniente, la gelación del poliuretano puede completarse sustancialmente y la composición puede someterse a una operación de configuración durante la polimerización del monómero vinilo. Adecuados métodos de configuración incluyen la fundición en un molde y el moldeo por compresión.

5.

Observamos la conveniencia de retirar aire de la composición mientras se encuentra todavía fluida, por ejemplo conectando la misma a una fuente de vacío, al objeto de disminuir o evitar la posibilidad de que se formen burbujas o huecos en los resultantes artículos configurados.

10.

Las propiedades de los productos del procedimiento de nuestra invención dependerán de la naturaleza de los precursores de poliuretano que se usen, de la naturaleza del monómero o monómeros vinilos de que derive el polímero vinilo, de las proporciones relativas de los dos en la composición y del grado de reticulación del poliuretano que se produzca.

15.

20.

Para obtener productos dotados de una resistencia óptima a los impactos, es preferible seleccionar precursores de poliuretano que formen un poliuretano elastómero después de la gelación. En un artículo polímero configurado que posea proporciones constantes de poliuretano y polímero vinilo, unas densidades de reticulación que sean demasiado grandes o demasiado pequeñas pueden tener por resultado la pérdida de resistencia a los impactos, pues el poliuretano puede no ser suficientemente elastómero.

25.

30.

Para obtener una resistencia óptima a los impactos



375928

en los productos de nuestro procedimiento, preferimos seleccionar precursores de poliuretano, para su uso en tal procedimiento, que sean de una funcionalidad tal que, en teoría, se forme un poliuretano reticulado después de la gelación, que tenga una relación entre peso

5. molecular del poliuretano y puntos de ramificación del orden de 2500:1 a 8000:1 y más preferiblemente del orden de 4000:1 a 8000:1.

10. Así, por ejemplo, cuando los precursores de poliuretano comprenden un diisocianato y proporciones iguales en peso de un compuesto difuncional de un peso molecular de 2000 y un compuesto trifuncional de un peso molecular de 3000, la relación teórica entre peso molecular del poliuretano y puntos de ramificación es de 6000:1.

15. Sin embargo, en la práctica, cuando los precursores de poliuretano son gelificados en presencia de un monómero vinilo por lo menos, la relación entre peso molecular del poliuretano y los puntos de ramificación es inferior a la que se produciría en ausencia del monómero

20. vinilo. Por ejemplo, hemos observado, que, cuando la proporción entre precursores de poliuretano y monómero vinilo en el anterior ejemplo es del 20 %:80% en peso, la relación entre peso molecular del poliuretano y puntos de ramificación en el resultante gel-polimerizado puede

25. ser del orden de 30000 a 60000:1.

30. Ejemplos de monómeros vinilos adecuados para su empleo en el procedimiento de nuestra invención incluyen, por ejemplo, ésteres vinilos, compuestos aril-vinilos y nitrilos y haluros vinilos. Adecuados ésteres vinilos incluyen, por ejemplo, acetato de vinilo y ésteres de áci

375928



- do acrílico de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}$, en la que R es un grupo alquilo, arilo, alcarilo, aralquilo o cicloalquilo. Por ejemplo, R puede ser un grupo alquilo de 1 a 20 y preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono. Esteres
5. vinilos particulares que pueden mencionarse incluyen, por ejemplo, acrilato metílico, acrilato etílico, acrilatos n-propílico e iso-propílico; acrilatos n-butílico, iso-butílico y terciario-butílico y acrilatos alquílicos de cadenas más largas, por ejemplo acrilatos nonílico, decílico, cetílico y laurílico.
- 10.

- Otros adecuados ésteres vinilos incluyen, por ejemplo, ésteres de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}')\text{COOR}$, en la que R' puede ser un grupo alquilo, arilo, alcarilo, aralquilo o cicloalquilo. En el éster de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}')\text{COOR}$, R y R' pueden ser iguales o diferentes. Particulares ésteres
15. vinilos que pueden mencionarse incluyen, por ejemplo, metacrilato metílico, metacrilato etílico, metacrilato n-propílico e iso-propílico, metacrilato n-butílico, isobutílico y terciario-butílico y metacrilatos alquílicos de cadenas más largas, por ejemplo metacrilatos nonílico, decílico, cetílico y laurílico.
- 20.

- Compuestos vinilos aromáticos que pueden mencionarse incluyen, por ejemplo, estireno y sus derivados, por ejemplo derivados alfa-alquílicos de estireno, por ejemplo estireno alfa-metílico.
- 25.

Adecuados nitrilos vinílicos incluyen, por ejemplo, acrilonitrilo y sus derivados, por ejemplo metacrilonitrilo.

- También pueden usarse haluros vinílicos en el procedimiento de nuestra invención, por ejemplo cloruro viní
- 30.

375928



lico y bromuro vinílico.

- El procedimiento de nuestra invención no se limita a su empleo con monómeros vinílicos monofuncionales. Si se desea, pueden usarse monómeros vinílicos polifuncionales, es decir, monómeros que contienen dos o más grupos vinilos. Adecuados monómeros incluyen, por ejemplo, dimetacrilato glicólico y divinil-benceno. El uso de tales monómeros vinilos polifuncionales conducirá a la producción de un polímero vinílico reticulado, en forma de artículo polímero.
- 5.
- 10.
- Aunque puede ser preferible usar un solo monómero vinílico, se entenderá que pueden obtenerse copolímeros vinílicos incluyendo una serie de monómeros vinilos en la composición a emplear en el procedimiento de nuestra invención. En particular, cuando se halle presente un monómero o monómeros polifuncionales en la composición, es preferible que se usen en mezcla con un monómero o monómeros vinilos, si ha de evitarse un grado indebidamente elevado de reticulación en el polímero vinilo. Es preferible que el monómero o monómeros vinilos polifuncionales se encuentren presentes en la composición en una proporción de hasta el 20 % en peso y más preferiblemente del 1 al 5 % en peso, del monómero o monómeros vinilos monofuncionales.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Los componentes precursores del poliuretano a utilizar en el procedimiento de nuestra invención pueden comprender por lo menos un compuesto polifuncional que contengan grupos que sean reactivos con grupos isocianatos y por lo menos un poliisocianato, teniendo por lo menos uno de los componentes una funcionalidad superior a 2, ó produc-

375928



tos de reacción de los mismos, por ejemplo un prepolímero terminado en isocianato y por lo menos otro componente capaz de reticular al prepolímero, o un poliuretano parcialmente gelificado.

5. Así, el poliisocianato puede ser difuncional o trifuncional o poseer incluso una funcionalidad superior. El poliisocianato puede ser alifático, cicloalifático o aromático o puede contener en la misma molécula de poliisocianato grupos isocianatos alifáticos y aromáticos,
10. grupos isocianatos alifáticos y cicloalifáticos, grupos isocianatos cicloalifáticos y aromáticos o incluso grupos isocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos. Si se desea, pueden usarse mezclas de dos o más diferentes poliisocianatos.
15. Ejemplos de adecuados poliisocianatos incluyen al diisocianato de 4:4'-difenilmetano, diisocianatos de 2:4-tolueno y 2:6-tolueno y mezclas de ellos, diisocianatos de isoforona (isocianato de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetil-ciclohexilo), diisocianatos de la estructura
20. OCN-R-NCO, en la que R es una cadena alquilénica, por ejemplo diisocianato tetrametilénico, diisocianato pentametilénico, diisocianato hexametilénico y diisocianato octametilénico, así como diisocianatos cicloalifáticos, por ejemplo diisocianatos de 4:4'-dicrolohexilmetano.
25. Compuestos polifuncionales adecuados para su empleo como precursores poliuretanos en el procedimiento de nuestra invención, contienen grupos que son reactivos con grupos isocianatos, por ejemplo grupos hidroxilos, aminos o carboxilos. Pueden usarse mezclas de dos o más
30. compuestos polifuncionales.

375928



Los compuestos polifuncionales que contienen grupos aminos, y particularmente grupos hidroxilos, son preferibles, puesto que la reacción de grupos carboxilos con grupos isocianatos produce dióxido de carbono, que puede conducir a la formación de huecos en el producto, que pueden ser indeseables, a menos, naturalmente, que se desee producir un material espumado.

Adecuados compuestos polifuncionales que contienen grupos hidroxilos incluyen, por ejemplo, polioles y polímeros sustancialmente terminados en hidroxilo, por ejemplo poliésteres terminados en hidroxilo.

Ejemplos de polioles incluyen glicoles de la estructura HO-R-OH, en la que R es, por ejemplo, una cadena alquilénica, por ejemplo glicol etilénico, glicol propilénico, butano-1:4-diol, pentano-1:5-diol, hexano-1:6-diol; di(etileno-glicol) y di(propileno-glicol).

Otros polioles adecuados incluyen polímeros derivados de glicoles, por ejemplo poli(etileno-glicol), poli(propileno-glicol) y poli(butileno-glicol) y polioles de funcionalidad superior a 2, por ejemplo glicerol, pentaeritritol y trialquilol-alcanos, por ejemplo trimetilolpropano, trietilolpropano, tributilolpropano y derivados oxialquilatados de dichos trialquilol-alcanos, por ejemplo trimetilolpropano oxietilado y trimetilolpropano oxipropilado.

Poliésteres adecuados para su uso en el procedimiento de nuestra invención incluyen, por ejemplo, condensados de un diol por lo menos de la estructura HO-R-OH, con un ácido dicarboxílico por lo menos de la estructura HOOC-R-COOH, en la que R es, por ejemplo, una cadena al-



375928

- quilénica que puede ser igual o diferente en el diol y el diácido. Adecuados ejemplos incluyen al poli(etileno-adipato), poli(etileno-sebacato), poli(etileno-glutarato), poli(etileno-pimelato), poli(propileno-adipato), poli(propileno-sebacato), poli(propileno-glutarato), poli(propileno-pimelato) y condensados de un diol por lo menos y un ácido dicarboxílico por lo menos con un poliol y/o un ácido policarboxílico de funcionalidad superior a 2, por ejemplo un condensado de trimetilol-propano, 1:2-propileno-glicol y ácido sebácico, o un poli(oxietileno-adipato) modificado con pentaeritritol.
- 5.
- 10.

Las diaminas que pueden usarse en el procedimiento de nuestra invención incluyen, por ejemplo, diaminas de la estructura $\text{NH}_2\text{-R-NH}_2$, en la que R es una cadena alquílica, por ejemplo etileno-diamina, propileno-diamina, butano-1:4-diamina y diamina hexametilénica.

- En otra versión de nuestra invención, proporcionamos una composición homogénea adecuada para su uso en la preparación de un artículo polímero configurado, que comprende del 5 al 95 % en peso de un poliuretano reticulado y del 95 al 5 % en peso de un monómero vinilo por lo menos.
- 15.
- 20.

La composición homogénea comprende preferiblemente del 5 al 60 % en peso de un poliuretano reticulado y del 95 al 40 % en peso de un monómero vinilo por lo menos.

- En otra versión preferida, la composición homogénea comprende del 10 al 50 % en peso, especialmente del 10 al 30 % en peso, de poliuretano reticulado y del 90 al 50 % en peso, especialmente del 90 al 70 % en peso, de un monómero vinilo por lo menos.
- 25.
- 30.

- 23 -
375928



5. En otra versión de nuestra invención, proporcionamos un artículo polímero configurado que comprende una dispersión homogénea del 5 al 95 % en peso de poliuretano reticulado y del 95 al 5 % en peso de un polímero de un monómero vinilo por lo menos.
10. Los artículos configurados de nuestra invención se caracterizan por el hecho de que, al formarse el poliuretano reticulado a partir de precursores libres de grupos copolimerizables con un monómero vinilo, el poliuretano y el polímero derivado del monómero vinilo no son intencionadamente injertados entre sí y los productos exhibirán, en general, dos temperaturas de transición vítrea, debidas respectivamente al poliuretano y al polímero del monómero vinilo. Naturalmente, puede tener lugar cierto injerto accidental entre el poliuretano y el polímero del monómero vinilo, por ejemplo debido a la interacción entre el generador de radicales libres, el monómero vinilo y un átomo de hidrógeno activo sobre un precursor del poliuretano.
15. El artículo polímero configurado de nuestra invención puede comprender una dispersión homogénea del 5 al 60 % en peso de poliuretano reticulado y del 95 al 40 % en peso de un polímero de un monómero vinilo por lo menos.
20. Cuando se deseen mejorar algunas de las propiedades del polímero vinilo, y en particular la resistencia a los impactos del mismo, sin afectar indebidamente a sus otras propiedades, preferimos que el artículo polímero configurado comprenda una dispersión homogénea del 10 al 50 % en peso y especialmente del 10 al 30 % en peso de
- 25.
- 30.

**POOR
QUALITY**

70972

- 24 -
375928



poliuretano reticulado y del 90 al 50 % y especialmente del 90 al 70 % en peso de un polímero de un monómero vinilo por lo menos.

5. Las propiedades de los productos de nuestra invención varían, por supuesto, con la naturaleza del poliuretano reticulado y del polímero vinilo, así como de sus proporciones relativas en el producto.

10. Así, cuando se deseen artículos configurados transparentes de elevada claridad, observamos que es conveniente seleccionar precursores de poliuretano reticulado y monómero vinilo que conduzcan a la producción de poliuretano reticulado y polímero vinilo dotados de índices refractarios sustancialmente similares.

15. Por ejemplo, hemos observado que pueden producirse artículos configurados claros y transparentes cuando el polímero vinilo es poli(metilmacrilato) y el poliuretano reticulado deriva de la reacción de diisocianato de 4:4'-difenilmetano con un compuesto polifuncional seleccionado entre trimetilol-propano oxipropilado, una mezcla de poli(propileno-glicol) y trimetilol-propano oxipropilado, una mezcla de poli(propileno-glicol) y trimetilol-propano oxipropilado, con di(etileno-glicol) o poli(etileno-adipato) o una mezcla de poli(etileno-adipato) y trimetilol-propano.

25. Cuando se desee producir un artículo configurado claro y transparente, es preferible usar un poliisocianato que comunique poco o ningún color al artículo. El diisocianato de 4:4'-difenilmetano es útil a este respecto, aunque incluso en este caso el grado de color comunicado al producto aumenta al incrementarse la proporción de diisocianato de 4:4'-difenilmetano usada. Si se desea,

30.

375928



pueden emplearse inhibidores de color.

Se comprenderá que los artículos configurados de nuestra invención pueden ser opacos, por ejemplo, si los índices refractivos del poliuretano reticulado y del polímero vinilo no son sustancialmente iguales.

5.

En ciertos casos, los productos de nuestra invención muestran una resistencia a los impactos muy perfeccionada, en comparación con la resistencia a los impactos de los polímeros vinilos presentes en los productos, y en comparación con productos preparados mediante el procedimiento hasta ahora conocido de simultáneamente gelificar los precursores del poliuretano reticulado y polimerizar el monómero vinilo.

10.

Por ejemplo, en tanto que la resistencia a los impactos con muesca del poli(metil-metacrilato) es aproximadamente de 2 kg cm cm^{-2} , la resistencia a los impactos con muesca de un producto que contenga del 90 al 80% en peso de poli(metil-metacrilato) y del 10 al 20 % en peso de un poliuretano reticulado, derivado por gelación de una mezcla de poli(propileno-glicol) y trimetilolpropano oxipropilado, con diisocianato de 4:4'-difenilmetano ó diisocianato hexametilénico, varía entre 5 y 13 kg cm cm^{-2} , aproximadamente. En contraste, un producto preparado a partir de los citados precursores mediante simultanea gelación y polimerización y que contenga un 15% en peso de poliuretano reticulado y un 85 % en peso de poli(metil-metacrilato), tiene una resistencia a los impactos con muesca de solo 5 kg cm cm^{-2} , aproximadamente.

15.

20.

25.

30.

Análogamente, cuando el poliuretano reticulado deriva de una mezcla de poli(propileno-glicol), trimetilol-

375928



5. -propano oxipropilado y diisocianato de 4:4'-difenilmetano y el polímero vinilo es poliacrilonitrilo y el producto contiene del 30 al 60 % en peso de poliuretano reticulado y del 70 al 40 % en peso de poliacrilonitrilo, pueden obtenerse unas resistencias a los impactos con muesca de hasta 30 kg cm cm⁻² ó incluso mayores.

10. En general, observamos que al disminuir la relación entre el peso molecular del poliuretano y los puntos de ramificación en el mismo, es decir, al aumentar la densidad de reticulación del producto, disminuye la resistencia a los impactos del producto y aumenta la claridad de éste.

15. Cuando el polímero vinilo presente en el producto deriva de un monómero vinilo polifuncional, hemos observado que, en general, el punto de reblandecimiento del producto, determinado por ejemplo mediante el punto de reblandecimiento Vicat, puede incrementarse, aunque la resistencia a los impactos del producto puede disminuir. Así, cuando se desea un notable incremento en el punto de reblandecimiento del producto sin un marcado efecto adverso sobre la resistencia a los impactos del mismo, el polímero vinilo puede derivarse, por ejemplo, de una mezcla de monómero vinilo monofuncional y monómero vinilo polifuncional, hallándose presente el monómero vinilo polifuncional en una proporción de hasta el 20 % y preferiblemente del 1 al 5 %, por peso del monómero vinilo monofuncional.

20. Las resistencias a los impactos con muesca de los productos de nuestra invención pueden mejorarse también incorporando un refuerzo fibroso en el producto, por ejem

30.



375928

plo en la proporción del 10 al 50 % en peso, del peso total del producto reforzado con fibra. El reforzamiento fibroso puede consistir, por ejemplo, en vidrio, en forma de hebras, esterillas, virutas cortadas o amianto o carbono.

5.

Pueden incorporarse en los productos otros agentes reforzadores, por ejemplo materiales reforzadores desmenuzados, junto con agentes colorantes y estabilizadores bien conocidos en el arte, por ejemplo antioxidantes, antiozonantes y estabilizadores contra radiación ultravioleta.

10.

Los artículos configurados de nuestra invención, particularmente cuando presentan la forma de una lámina, pueden ser adicionalmente configurados y, de acuerdo con otra versión de nuestra invención, proporcionamos un método de formación de un artículo polímero configurado de perfil complejo, que comprende la realización de otra operación de configuración sobre un artículo polímero configurado de nuestra invención, que sea de perfil simple y se encuentre en estado reblandecido por calor, produciendo o permitiendo luego que el artículo adicionalmente configurado de esta forma se enfríe a una temperatura inferior a aquélla a la que se encuentra en estado reblandecido por el calor.

15.

20.

25.

El adicional procedimiento de configuración de nuestra invención tiene particular utilidad con productos que contienen del 10 al 40 % en peso de poliuretano reticulado y del 90 al 60 % en peso de polímero vinilo. Adecuados métodos de ulterior configuración incluyen, por ejemplo, el moldeo por soplado y la conformación en

30.



375928

vacío.

- El procedimiento de nuestra invención puede modificarse para producir gel-polimerizados espumados a partir de precursores de un poliuretano reticulado y por lo menos un monómero vinilo y, como adicional versión de nuestra invención, proporcionamos un procedimiento en el que se incorpora un agente de espumado en la composición homogénea y se produce el espumado de ésta después de iniciarse la reacción de gelación de los precursores de poliuretano reticulado.
5. Es preferible que la reacción de espumado se complete antes de que la reacción de gelación de los precursores de poliuretano reticulado haya avanzado hasta su sustancial completamiento.
10. Las espumas producidas por nuestro procedimiento son duras, tienen buena resistencia al desgarro y baja permeabilidad al aire. Seguidamente se ilustrará la invención mediante ejemplos en los que todas las partes se expresan en peso.
15. Se secó metacrilato metílico reposando sobre hidruro cálcico en un recipiente sellado, durante 24 horas por lo menos, e inmediatamente antes de su uso se destiló bajo nitrógeno a una presión de 90 mm y se recogió una fracción que hervía a 45°C.
20. Se secó estireno mediante reposo sobre hidruro cálcico en un recipiente sellado, durante 24 horas por lo menos, e inmediatamente antes de su uso se destiló bajo nitrógeno y se recogió una fracción que hervía entre 55 y 60°C a una presión de 25 mm.
25. Se purificó acrilonitrilo mediante reposo sobre hi
- 30.

375928



druro cálcico durante 2 días y luego se destiló de hidruro cálcico y se recogió una fracción que hervía a 77-78°C a una presión de 1 atmósfera. El destilado se almacenó sobre hidruro cálcico.

5. Se secó dimetacrilato glicólico mediante reposo sobre cloruro cálcico anhidro durante 1 día y luego se decantó y almacenó sobre hidruro cálcico.

10. Se purificó diisocianato hexametilénico mediante destilación y se recogió una fracción que hervía a 140°C, a una presión de 9 mm de Hg.

Se purificó diisocianato de isoforona mediante destilación y se recogió una fracción que hervía a 104°C, a una presión de 0,2 mm de Hg.

15. Se purificó diisocianato de 4:4'-difenilmetano mediante destilación bajo presión reducida y se recogió una fracción que hervía a 174°C, a una presión de 0,1 mm de Hg.

20. Se secaron antes de su uso poli(propileno-glicol) (Daltocel B56, Imperial Chemical Industries Ltd.) y trimetilol-propano oxipropilado (Daltocel T56, Imperial Chemical Industries Ltd.), mediante calentamiento a 120°C durante 2 horas, bajo una presión de nitrógeno de 1 mm de Hg.

25. Otros compuestos químicos usados en la preparación de los gel-polimerizados no fueron purificados y se utilizaron tal como se recibieron.

Salvo indicación en contrario, las propiedades de los productos se midieron mediante los siguientes procedimientos.

30. Los puntos de reblandecimiento Vicat se midieron



375928

en una máquina reblandecedora Davenport Vicat usando muestras de unas dimensiones de 19,05 x 19,05 x 1,58 mm.

- Las resistencias a los impactos se midieron en una máquina de impactos Hounsfield sobre muestras sin muesca, de unas dimensiones de 50,8 x 6,35 x 3,17 mm.
5. Las resistencias a los impactos con muesca se midieron sobre muestras de análogas dimensiones, que tenían una muesca de 3,17 mm de profundidad, cortada en el lado de 50,8 x 6,35 mm.
10. Los módulos de tracción iniciales se midieron en un tensómetro Hounsfield usando un dispositivo extensómetro a un régimen de tracción del 5 % por minuto, empleando unas muestras de pesas, con un cuello de unas dimensiones de 6,98 x 1,58 x 3,96 mm.
25. Las cargas de fluencia a la tracción, los alargamientos al límite elástico, las cargas y alargamientos últimos al punto de rotura, se midieron en un tensómetro Hounsfield a un régimen de tracción del 100 % por minuto, usando muestras en forma de pesas con un cuello de unas dimensiones de 6,98 x 1,58 x 3,96 mm.
20. Los módulos de flexión, las cargas al límite de flexión y las resistencias a la flexión se midieron en un tensómetro Hounsfield usando muestras de unas dimensiones de 76,2 x 12,7 x 3,17 mm, con una velocidad de crucea de 1,27 mm minuto⁻¹ y una apertura de 50,8 mm.
25. Las mediciones de dureza se efectuaron usando un impresor de dureza Barcol.
- La transmitancia de luz se comparó con la de una lámina de poli(metil-metacrilato) de 3,17 mm de grosor
30. (Perspx, Imperial Chemical Industries Ltd.; "Perspx" es

375928



una marca comercial registrada), usando un espectrofotómetro de doble haz.

El módulo de corte y las temperaturas de transición vítrea se midieron usando un péndulo de torsión a 1 c/s.

5.

Ejemplo 1

Se añadió una mezcla de 100 partes de poli(propileno-glicol), que tenía un peso molecular de 1960, un índice de hidroxilo de $57,1 \text{ mg KOH g}^{-1}$, un índice de acidez de $0,033 \text{ mg KOH g}^{-1}$, y que contenía un 0,05 % agua (Daltocel B56, Imperial Chemical Industries Ltd.) con 100 partes de trimetilol-propano oxipropilado, de un peso molecular de 3060, un índice de hidroxilo de $55,0 \text{ mg KOH g}^{-1}$, un índice de acidez de $0,069 \text{ mg KOH g}^{-1}$ y que contenía un 0,03 % de agua (Daltocel T56, Imperial Chemical Industries Ltd.), a 53 partes de diisocianato de 4,4'-difenilmetano, con agitación bajo nitrógeno. Se calentó la mezcla a 60°C para dar una solución homogénea y se añadió 1,0 parte de dilaurato de dibutil-estaño. Se produjo una reacción exotérmica y se dejó enfriar la mezcla a temperatura ambiente para producir un prepolímero líquido viscoso y claro.

10.

15.

20.

25.

30.

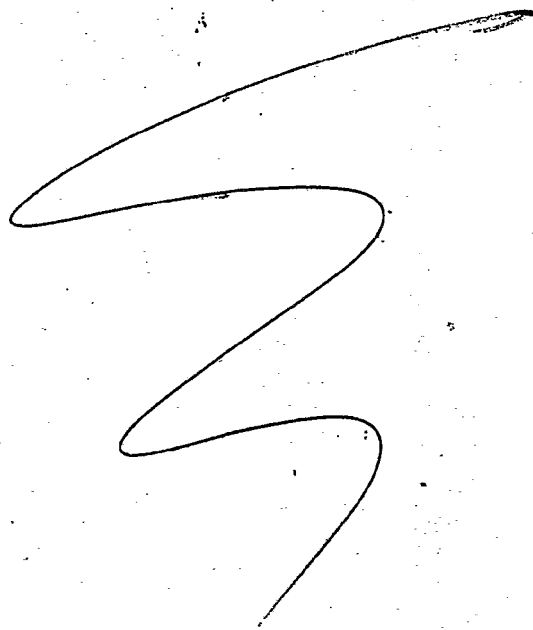
En tres experimentos separados, se disolvió a temperatura ambiente un prepolímero preparado como anteriormente se indica, respectivamente en 2360, 1046 y 610 partes de metacrilato metílico (que contenía un 0,1 % en peso de azobisisobutironitrilo, basado en el metacrilato metílico) y a cada una de las resultantes soluciones se añadieron 9,2 partes de butano-1,4-diol con agitación. Cada una de las soluciones fue desgasificada conectando el matraz que contenía la solución a una fuente de vacío y luego

375928



- go se vertieron las soluciones en un molde separado, formado mediante colocación de una junta de caucho de neopreno de 1,58 ó 3,17 mm de profundidad, de unas dimensiones de 152,4 x 152,4 x 12,7 mm de anchura, sobre una placa de vidrio plano de 3,17 mm de profundidad. Se colocó una placa de vidrio similar sobre la cara abierta de cada uno de los moldes y se mantuvieron las placas en cada molde unidas entre sí mediante clips de resorte. Las soluciones contenidas en los moldes se dejaron gelificar, es decir, fraguar en una masa no fluida, mediante reposo a temperatura ambiente durante 4, 2 y 1 horas respectivamente.
- 5.
- 10.

- Después de que las soluciones hubieron gelificado, se colocaron los moldes en un horno a 50°C durante 15 horas y luego se calentaron a 90°C durante 2 horas y a 115°C durante 1 hora. Se retiraron los moldes del horno, se dejaron enfriar y se retiraron de ellos las láminas de polímero. Los polímeros que contenían varias proporciones de poliuretano y poli(metil-metacrilato) presentaban las propiedades mostradas en la tabla 1, Experimentos 1, 2 y 3.
- 15.
- 20.



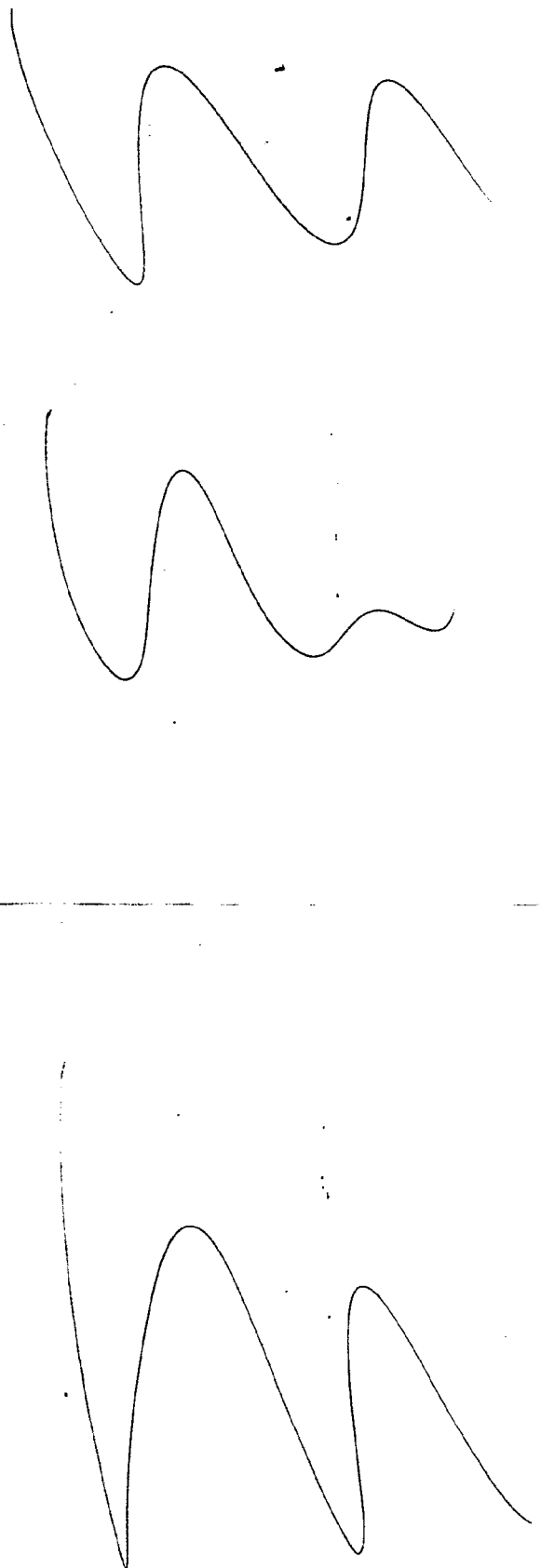
375928



375928

T A B L A I

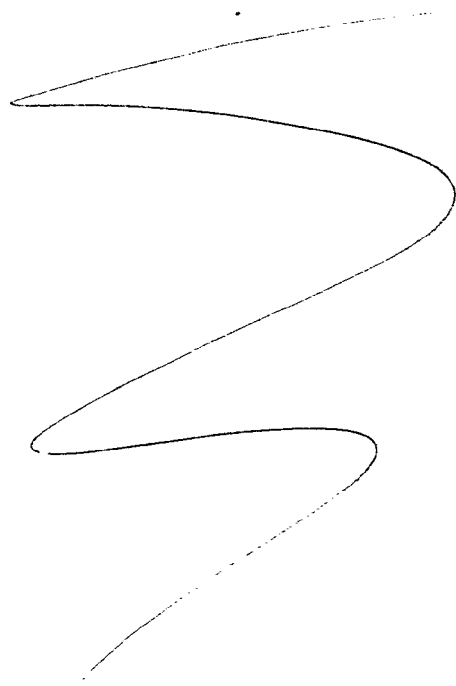
Experi- mento	Proporciones en peso en la lámina de polímero		Módulo ini- cial, kg cm ⁻²	Resistencia a los impactos con mues- ca, kg cm cm ⁻²	Punto de rabla decimiento		Aspecto de la fundi- ción
	Poliuretano	Poli(metil-metacrilato)			1/10 °C	10/10 °C	
1	10	90	24.500	4,5	103	116	Claro y transparente
2	20	80	14.500	5,7	96	111	Clara y transparente
3	30	70	9.500	12,4	95	108	Clara y transparente



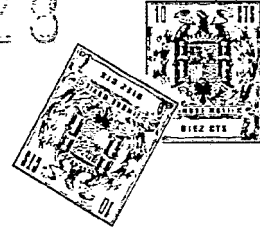
37713

T A B L A I

Experi- mento	Proporciones en peso en la lámina de polímero		Módulo ini- cial, kg cm ⁻²	R i c
	Poliuretano	Poli(metil-metacrilato)		
1	10	90	24.500	
2	20	80	14.500	
3	30	70	9.500	



375028



ini	Resistencia a los impactos con muesca, kg cm ⁻²	Punto de rablag decimiento		Aspecto de la fundición
		1/10 °C	10/10 °C	
00	4,5	103	116	Clara y transparente
00	5,7	96	111	Clara y transparente
10	12,4	95	108	Clara y transparente



**POOR
QUALITY**

375928



- A título de comparación y al objeto de ilustrar el efecto de la gelación simultánea del poliuretano y la polimerización del metacrilato metílico, se mezclaron 100 partes del poli(propileno-glicol), de un peso molecular de 1960, y 100 partes del trimetilol-propano oxipropilado, de un peso molecular de 3060, tal como se usaron anteriormente, con 9,2 partes de butano-1,4-diol, 53 partes de diisocianato de 4,4'-difetil-metano y 1,0 parte de dilaurato de dibutil-estaño y, en tres experimentos separados, se mezclaron soluciones preparadas como anteriormente se indica con 2360, 1046 y 610 partes, respectivamente, de metacrilato metílico (que contenía un 0,1 % de azobisisobutironitrilo, basado en el metacrilato metílico). En cada caso, se desgasificaron las soluciones y se vertieron en moldes separados siguiendo el anterior procedimiento y las soluciones fueron inmediatamente calentadas en un horno a 50°C durante 10 horas, seguido de calentamiento a 90°C durante 2 horas y a 115°C durante una hora. En cada caso, las láminas de polímero eran opacas y no transmitían la luz, mostrando una visible separación de fases entre el poliuretano y el poli(metil-metacrilato).

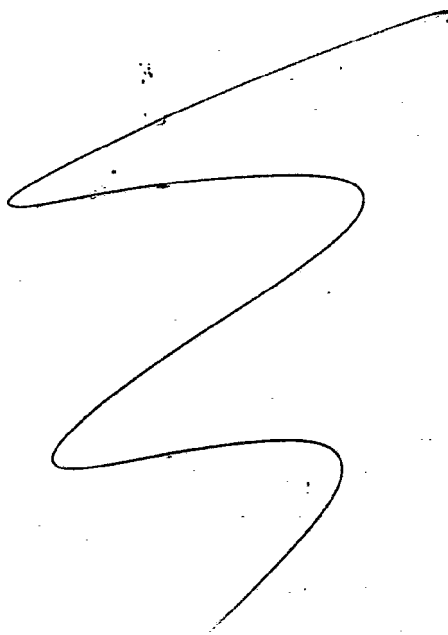
Ejemplo 2

- Se disolvieron prepolímeros líquidos, formados según el procedimiento del ejemplo 1, en 4070, 2560 y 1810 partes, respectivamente, de metacrilato metílico (que contenía un 0,2 % en peso de azobisisobutironitrilo, basado en el metacrilato metílico) y se desgasificaron y a cada una de las resultantes soluciones se añadieron 100 partes de poli(propileno-glicol) y 100 partes de trimetilol-propano oxipropilado, tal como se usaron en el ejemplo 1. Las

35
375928



- mezclas fueron desgasificadas y vertidas en moldes separados siguiendo el procedimiento del ejemplo 1 y cada una de ellas se dejó gelificar en forma de una masa no fluida mediante reposo a temperatura ambiente durante 6, 4 y 2 horas, respectivamente. Se calentaron los moldes siguiendo el procedimiento del ejemplo 1 y en cada caso las láminas de polímeros se retiraron de los moldes y se ensayaron para dar los resultados mostrados en la tabla 2, experimentos 1, 2 y 3.
- 5.
10. Las láminas de polímero mostraron dos transiciones vítreas; una a -49°C debida a la temperatura de transición vítrea del poliuretano, y la otra a 110°C , debido al poli(metil-metacrilato). El examen de las láminas de polímero mediante microscopía electrónica indicó que el tamaño medio de los dominios del poli(metil-metacrilato)
15. en las láminas era aproximadamente de 2,0 micras, 0,35 micra y 0,22 micra, respectivamente, en los experimentos 1, 2 y 3. La región de polimetano que separaba los dominios tenía un grosor de algunos centenares de unidades angstrom ($< 1000 \text{ \AA}$).
- 20.



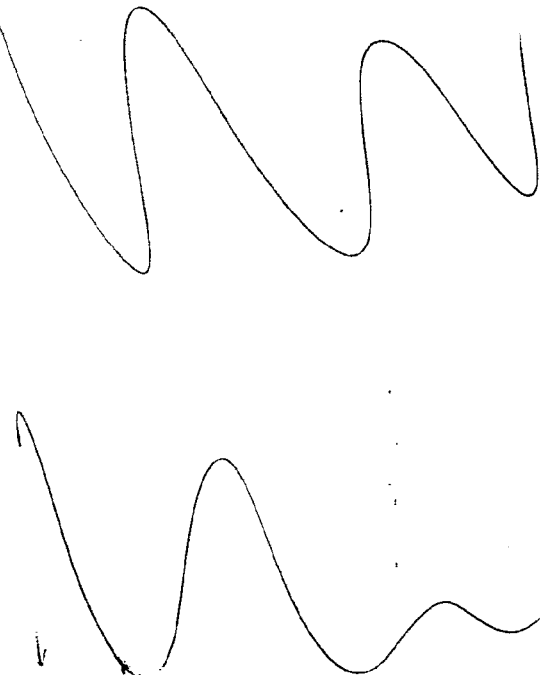
375928

375928



T A B L A 2

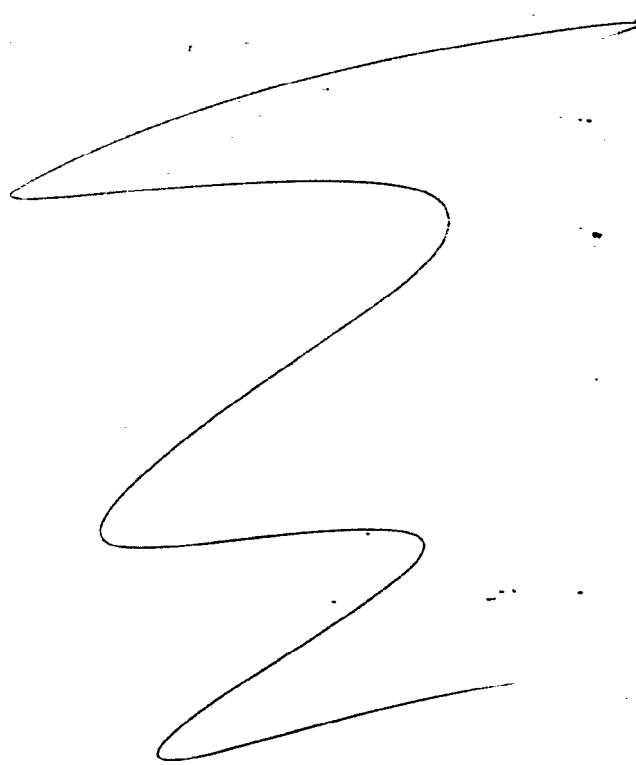
Experimento	Proporciones en peso en la lámina de polímero		Módulo inicial, kg/cm ²	Resistencia a los impactos con muesas, kg/cm ²	Punto de reblandecimiento Vicat 1/10, °C	Aspecto de la fundición
	Poliuretano	Poli(metil-metacrilato)				
1	10	90	23.100	6,1	103	Transparente
2	15	85	18.000	9,1	98	Transparente
3	20	80	11.600	12,1	96	Transparente



375928

T A B L A 2

Experimento	Proporciones en peso en la lámina de polímero		Módulo inicial, kg cm ²
	Poliuretano	Poli(metil-metacrilato)	
1	10	90	23.100
2	15	85	18.000
3	20	80	11.600





375928

	Resistencia a los impactos con muesca, kg cm cm ⁻²	Punto de reblandecimiento Vicat 1/10, °C	Aspecto de la fundición
	6,1	103	Transparente
	9,1	98	Transparente
	12,1	96	Transparente



- A modo de comparación y al objeto de ilustrar el efecto de la presencia de poli(metil-metacrilato) en el metacrilato metílico antes de que la gelación del poliuretano se hubiese completado sustancialmente, se repitió el anterior procedimiento con 15 partes de precursores de poliuretano en las proporciones usadas anteriormente y, en lugar del metacrilato metílico, 82, 83,5 y 84,5 partes de metacrilato metílico que llevaban disueltas, respectivamente, 3, 1,5 y 0,5 partes de poli(metil-metacrilato) de un peso molecular medio en viscosidad de 236.000. En cada caso, el poliuretano de la mezcla se dejó gelificar y el metacrilato metílico fué polimerizado siguiendo el anterior procedimiento. En cada caso, el gel anterior a la polimerización del metacrilato metílico era turbio, debido a la presencia del poli(metil-metacrilato). Cada una de las láminas de polímero retiradas de los moldes era turbia o caliginosa y mostraba una visible separación de fases.
- 5.
- 10.
- 15.

Ejemplo 3

20. En tres experimentos separados, se añadieron soluciones de 100 partes de poli(propileno-glicol) y 100 partes de trimetilol-propano oxipropilado, tal como se usaron en el ejemplo 1, separadamente y a temperatura ambiente, a soluciones de 26,5 partes de diisocianato de 4,4'-difenil-metano disueltas en 2040, 1280 y 908 partes, respectivamente, de metacrilato metílico (que contenía un 0,2 % en peso de azobisisobutironitrilo, basado en el metacrilato metílico). En cada caso, se añadió 1,0 parte de dilaurato de dibutil-estaño a las resultantes soluciones, que fueron luego desgasificadas y vertidas en moldes separados,
- 25.
- 30.

375928



- dejándose gelificar en forma de masas no flúidas, mediante reposo a temperatura ambiente durante 24, 12 y 10 horas, respectivamente. Luego se calentó cada molde en un horno a 50°C durante 16 horas, a 90°C durante 2 horas y a 115°C durante 1 hora, siguiendo el procedimiento del ejemplo 1; se dejaron enfriar los moldes y se retiraron las láminas de polímero. Las propiedades de los productos se muestran en la tabla 3, experimentos 1, 2 y 3. Las láminas de polímero mostraban dos temperaturas de transición vítrea; una a -49°C, debida al poliuretano, y la otra a 110°C aproximadamente, debida al poli(metil-metacrilato).

T A B L A 3

Experi- mento	Proporciones en peso en la lámina de polímero		Módulo ini- cial, kg cm ⁻²	Resistencia a los impac- tos con muesca, kg cm cm ⁻²	Aspecto de la fundi- ción
	Poliureta- no	Poli(metil- -metacrilato)			
1	10	90	18.500	6,0	Transparente
2	15	85	18.400	8,7	Transparente
3	20	80	15.500	10,4	Transparente

- En experimentos comparativos y para ilustrar el efecto de la simultanea gelación del poliuretano y polimerización del metacrilato metílico, se repitió el anterior procedimiento, con la excepción de que el poliuretano no se dejó gelificar en el molde a temperatura ambiente antes de iniciarse el procedimiento de calentamiento. En cada caso, se observó que, durante el calentamiento, las soluciones se separaban en dos fases. Los productos retirados de los moldes eran opacos o turbios.

375928



Ejemplo 4

- En tres experimentos separados, se mezclaron 100 partes de trimetilol-propano oxipropilado, de un peso molecular de 310, con 260 partes de diisocianato de 4,4'-
5. -difenilmetano y se calentaron a 60°C para dar una solución clara, disolviéndose las resultantes soluciones a 60°C en 1840, 855 y 460 partes, respectivamente, de metacrilato metílico (que contenía 100 ppm de quinol, basado en el metacrilato metílico). Las mezclas se agitaron
10. y enfriaron en un baño de agua durante 15 minutos, de manera que la temperatura no subiese por encima de 60°C. Se enfriaron las soluciones a temperatura ambiente y se añadieron 100 partes de trimetilol-propano oxipropilado a cada solución, junto con azobisisobutironitrilo (0,4% en
15. peso, basado en el metacrilato metílico). Se añadió 0,5 parte de dilaurato de dibutil-estaño a cada solución y se desgasificaron las soluciones y vertieron en moldes, dejándose gelificar en forma de masas no flúidas, mediante reposo a temperatura ambiente durante 2, 1,5 y 3/4 horas,
20. respectivamente, calentándose luego en un horno a 50°C durante 16 horas y a 115°C durante 2 horas. Se retiraron los moldes del horno, se extrajeron las láminas de polímero y se ensayaron, para dar los resultados mostrados en la tabla 4, experimentos 1, 2 y 3.

375928



T A B L A 4

Expe- rimen- tos	Proporciones en peso en la lámi- na de polímero		Módulo inicial, kg cm ⁻²	Resistencia a los im- pactos		Aspecto de la fundición
	Poliure- tano	Poli(me- til-meta- crilato)		Con muesca Kg cm cm ⁻²	Sin muesca Kg cm cm ⁻³	
1	20	80	31.000	1,7	18	Clara y trans- parente
2	35	65	29.600	2,0	18	Clara y trans- parente
3	50	50	26.100	2,0	22	Clara y trans- parente

Ejemplo 5

En tres experimentos separados, se disolvieron po-
límeros de poliuretano, preparados según el procedimiento
del ejemplo 1, a temperatura ambiente, en 2360, 1490 y
5. 1050 partes, respectivamente, de metacrilato metílico (que
contenía 100 ppm de quinol, basado en el metacrilato metí-
lico). Se añadieron 10,4 partes de glicol dietilénico a
cada solución y se dejaron reposar las mezclas a tempera-
tura ambiente durante 30 minutos. Las mezclas espesadas
10. se desgasificaron y vertieron en moldes, tal como los usa-
dos en el ejemplo 1, calentándose dichos moldes en un hor-
no a 50°C durante 16 horas, a 90°C durante 2 horas y a
115°C durante 1 hora. Se retiraron los moldes del horno,
se extrajeron las láminas de polímero de ellos y se ensa-
yaron, para dar los resultados indicados en la tabla 5,
15. experimentos 1, 2 y 3.



- 41 -
375928



T A B L A 5

Expe- rimen- to	Proporciones en peso en la lámina de polí- mero		Módulo inicial, kg cm ⁻²	Resistencia a los im- pactos		Aspecto de la fundi- ción
	Poliure- tano	Poli(metil- metacrilato)		Con muesca kg cm cm ⁻²	Sin muesca kg cm cm ⁻³	
1	10	90	27.000	1,9	-	Clara y trans- parente
2	15	85	23.000	2,6	-	Clara y trans- parente
3	20	80	20.500	3,2	-	Clara y trans- parente

Ejemplo 6.

En tres experimentos separados, se disolvieron pre-
polímeros de poliuretano, preparados según el procedimien-
to del ejemplo 1, en 3970, 2470 y 1710 partes, respectiva-
mente, de metacrilato metílico que contenía un 0,1 % en
5. peso de azobisisobutironitrilo, basado en el metacrilato
metílico, a temperatura ambiente, y a cada una de las re-
sultantes soluciones se añadió una solución de 200 partes
de poli(etileno-adipato), de un peso molecular de 2014 y
10. un índice de hidroxilo de 55,1 mg KOH g⁻¹, y 100 partes de
metacrilato metílico (que contenía un 0,1 % en peso de azo-
bisisobutironitrilo, basado en el metacrilato metílico).
Las resultantes soluciones se dejaron espesar a temperatu-
ra ambiente y, cuando todavía eran vertibles, fueron desga-
15. sificadas y vertidas en moldes, dejándose gelificar median-
te reposo a temperatura ambiente durante 6, 6 y 5 horas,
respectivamente, calentándose en un horno según el proce-
dimiento del ejemplo 1. Cada una de las láminas de polí-

375928



mero se ensayó y los resultados se indican en la tabla 6, experimentos 1, 2 y 3.

T A B L A 6

Experimento	Proporciones en peso en la lámina de polímero		Módulo inicial, kg cm ⁻²	Resistencia a los impactos con muestra, kg cm cm ⁻²	Aspecto de la fundición
	Poliuretano	Poli(metilmetacrilato)			
1	10	90	27.000	-	Transparente
2	15	85	22.600	2,2	Transparente
3	20	80	20.500	2,3	Transparente

Ejemplo 7

En nueve experimentos, se calentó una mezcla de

5. 100 partes de poli(etileno-adipato), que tenía un peso molecular de 2014 y un índice de hidroxilo de 55,1 mg KOH g⁻¹, y 2,7 partes de trimetilol-propano, para dar una solución homogénea; se añadieron 33 partes de diisocianato de 4,4'-difenilmetano a cada solución y se agitaron las

10. mezclas a 80°C bajo N₂, hasta que los espectros infrarrojos de muestras retiradas de las mezclas indicaron la ausencia de grupos hidroxilos. Los resultantes prepolímeros se disolvieron a temperatura ambiente en 2120, 943, 550, 354, 236, 157, 101, 59 y 26,2 partes, respectivamente,

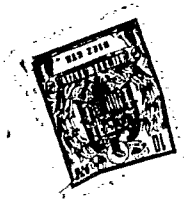
15. de metacrilato metílico (que contenía un 0,04 % en peso de azobisisobutironitrilo, basado en el metacrilato metílico) y se añadieron en cada caso 100 partes de poli(etileno-adipato) y 1,0 parte de dilaurato de dibutil-estaño.



- 43 -
375928

- Las resultantes mezclas se dejaron espesar mediante reposo a temperatura ambiente y, cuando todavía eran vertibles, se desgasificaron y vertieron en moldes, dejándose gelificar mediante reposo a temperatura ambiente durante
5. 8, 8, 6, 5, 5, 4, 4 y 3 horas, respectivamente, y se calentaron en un horno siguiendo el procedimiento del ejemplo 1. Los resultados de los ensayos sobre las láminas de polímero se indican en la tabla 7, experimentos 1 a 9.
- A modo de comparación y para ilustrar el efecto de la simultanea gelación del poliuretano y polimerización del metacrilato metílico, se prepararon como anteriormente se describe soluciones claras de 200 partes de poli(etileno-adipato) y 2,7 partes de trimetilol-propano. Las soluciones enfriadas se disolvieron respectivamente en 2120,
10. 943, 550, 354 y 236 partes de metacrilato metílico y se añadieron 33 partes de diisocianato de 4,4'-difeníl-metano, 1,0 parte de dilaurato de dibutil-estaño y un 0,4 % de azobisisobutironitrilo (basado en el peso total del metacrilato metílico) a cada una de las resultantes soluciones.
15. Estas se desgasificaron y vertieron en moldes e inmediatamente se calentaron siguiendo el procedimiento de calentamiento descrito en el ejemplo 1. Se ensayaron las láminas de polímero retiradas de los moldes y los resultados se indican en la tabla 7, experimentos 10 a 15.
20. Las láminas de polímero mostraron dos temperaturas de transición vitrea; una a menos de 0°C, debida al poliuretano, y la otra a 110°C aproximadamente, debida al poli(metil-metacrilato).
- 25.

375928



T A B L A 7

Expe- rimen to	Proporciones en peso en la lámina de polímero		Módulo inicial, kg cm ⁻²	Punto de reblan- decimiento Vicat		Aspecto de la fundi- ción
	Poliure- tano	Poli(metil-meta- crilato)		1/10 °C	10/10 °C	
1	10	90	17.500	108	118	Clara y trans- parente
2	20	80	14.600	95	117	Clara y trans- parente
3	30	70	11.600	83	111	Clara y trans- parente
4	40	60	9.600	75	106	Clara y trans- parente
5	50	50	4.400	62	94	Clara y trans- parente
6	60	40	2.400	56	82	Clara y trans- parente
7	70	30	600	--	--	Clara y trans- parente
8	80	20	180	--	--	Clara y trans- parente
9	90	10	38	--	--	Clara y trans- parente
10	10	90	Fundición que mostró dos fases distintas			
11	20	80	11.200	--	--	Muy turbia
12	30	70	7.250	--	--	Muy turbia
13	40	60	1.800	--	--	Muy turbia
14	50	50	660	--	--	Muy turbia
15	60	40	215	--	--	Turbia



Ejemplo 8 375928

- En tres experimentos separados, se formaron soluciones de 100 partes de poli(propileno-glicol) y 100 partes de trimetilol-propano oxipropilado, tal como se usaron en el ejemplo 1. A cada solución se añadió, a temperatura ambiente, una solución de 26,5 partes de diisocianato de 4:4'-difenilmetano en 200 partes de metacrilato metílico (que contenía un 0,2 % en peso de azobisisobutironitrilo, basado en el metacrilato metílico). Se añadió 1,0 parte de dilaurato de dibutil-estaño a cada mezcla.
- 5.
- 10.

- La reacción de gelación de cada una de las mezclas así formadas se dejó avanzar durante unos 60 minutos hasta que se obtuvieron soluciones viscosas y, en el primer experimento, se añadieron otras 1850 partes de metacrilato metílico (que contenía un 0,2 % en peso de azobisisobutironitrilo) a una de las mezclas, con agitación constante durante un periodo de 2 horas. Análogamente, en el segundo experimento se añadieron otras 1090 partes de metacrilato metílico (que contenía un 0,2 % en peso de azobisisobutironitrilo) durante un periodo de 1 hora a otra de las mezclas, y, en el tercer experimento, se agregaron otras 708 partes de metacrilato metílico (que contenía un 0,2 % en peso de azobisisobutironitrilo) durante un periodo de 3/4 de hora, a la tercera mezcla.
- 15.
- 20.

- Luego se desgasificó cada una de las mezclas y se vertió en un molde, según el procedimiento del ejemplo 1, dejándose gelificar mediante reposo a temperatura ambiente durante 1 hora.
- 25.

- Luego se calentó cada molde en un horno, siguiendo el procedimiento del ejemplo 1, se retiraron del mismo, se
- 30.

375928



dejaron enfriar y se extrajeron de ellos las láminas de polímero.

5. Las propiedades de estas láminas se muestran en la tabla 8, experimentos 1, 2 y 3. Cada una de las láminas pudo formarse al vacío y moldearse por insuflado al calentarse a una temperatura de 140°C. Las láminas de polímero mostraron dos transiciones vítreas; una a -49°C, debida al poliuretano, y la otra a 110°C aproximadamente, debida al poli(metil-metacrilato).

10. A efectos de comparación, se indican también en la tabla 8 las propiedades de una lámina fundida de poli(metil-metacrilato), preparada mediante polimerización de metacrilato metílico, usando un 0,04 % en peso de azobisisobutironitrilo.

T A B L A 8

Experimento nº		1	2	3
Proporciones en peso en la lámina de polímero				
Poliuretano		10	15	20
Poli(metil-metacrilato)	100	90	85	80
Módulo de tracción, kg cm ⁻²	31.000	22.500	18.000	15.000
Carga al límite elástico, kg cm ⁻²	-	470	400	290
Alargamiento al límite elástico, %	-	8	8	9
Carga última, kg cm ⁻²	740-800	580	450	290
Alargamiento al punto de rotura, %	aprox. 3	16	19	30
Módulo de flexión, kg cm ⁻²	30.000	22.000	18.000	14.500

375928



TABLA 8 (Continuación)

Experimento nº		1	2	3
Carga al límite de flexión kg cm ⁻²	-	700	520	350
Resistencia a los impactos con muesca, kg cm cm ⁻²	1,8	5,5-6,8	7,8-9,8	12-13
Resistencia a los impactos sin muesca, kg cm cm ⁻²	35	90->110	>130	>130
Resistencia a los impactos por caída de dardo, cm.kg B.S. (2782/3/306B)	<10,8	81-94,5	81-135	175,5-216
Dureza-Barcol	44-48	33-36	24-26	9-11
Temperatura de distorsión por calor, °C				
ASTM D648/56 264, kg/cm ²	7-7,28	6,72	6,65	6,23
Punto de reblandecimiento Vicat 1/10, °C	111	103	101	98
Punto de reblandecimiento Vicat 10/10, °C	118	115	114	108
% de transmitancia de luz	92	>90	>90	>90

En otro experimento, se siguió el procedimiento del anterior experimento 2, con la excepción de que el metacrilato metílico usado en dicho experimento fué sustituido por una mezcla de metacrilato metílico y dimetacrilato glicólico (90:10 partes en peso) y el molde, después de la gelación del poliuretano, se calentó en un horno a una temperatura de 50°C durante 16 horas, 90°C durante 1 hora y 120°C durante 2 horas.

5. La lámina de polímero retirada del molde contenía un 15 % en peso de poliuretano y un 85 % en peso de polímero vinilo y era clara y transparente.



La lámina tenía unos puntos de reblandecimiento Vicat 1/10 y 10/10 de 113°C y 133°C, respectivamente.

5. A modo de comparación, se siguió el procedimiento del anterior experimento 2, con la excepción de que el metacrilato metílico se sustituyó por una solución de un 1 % en peso de poli(metil-metacrilato), que tenía un peso molecular medio numérico de 100.000, en metacrilato metílico (que contenía un 0,2 % de azobisisobutironitrilo, basado en el peso del metacrilato metílico).

10. Después de que la mezcla se hubo desgasificado y vertido en un molde siguiendo el anterior procedimiento, y se dejó reposar a temperatura ambiente durante 2 horas, tal mezcla resultó ser turbia.

15. Después de haberse calentado el molde según el procedimiento anteriormente descrito, la lámina de polímero, que contenía un 15 % en peso de poliuretano y un 85 % en peso de poli(metil-metacrilato), retirada del molde, resultó presentar una niebla caliginosa azul.

20. En otro experimento comparativo, se repitió el procedimiento del anterior experimento comparativo, usando, en lugar de la solución de un 1 % en peso de poli(metil-metacrilato) en metacrilato metílico, una solución de metacrilato metílico que contenía un 0,2 % en peso de poli(metil-metacrilato) de elevado peso molecular, que había sido producido mediante exposición del metacrilato metílico a la luz solar.

25. Se obtuvieron unos resultados sustancialmente análogos a los del experimento comparativo anterior.

Ejemplo 9

30. Se repitió el procedimiento del ejemplo 8 en tres

375928



experimentos separados, con la excepción de que se usaron en cada experimento 134 partes de poli(propileno-glicol) y 66 partes de trimetilol-propano oxipropilado.

Las láminas de polímero tenían las propiedades mostradas en la tabla 9, experimentos 1, 2 y 3. Cada una de las láminas pudo formarse al vacío y moldearse por insuflado al calentarse a una temperatura de 140°C.

Estas láminas mostraron dos transiciones vítreas; una a -49°C, debida al poliuretano, y la otra a 100°C aproximadamente, debida al poli(metil-metacrilato).

T A B L A 9

Experimento nº	1	2	3
Proporciones en peso en la lámina de polímero			
Poliuretano, %	10	15	20
Poli(metil-metacrilato) %	90	85	80
Módulo de tracción kg cm ⁻²	24.000	18.500	14.000
Resistencia a los impactos con muesca, kg cm cm ⁻²	4,1	6,9	10,7
Resistencia a los impactos sin muesca, kg cm cm ⁻³	41	76	>130

Ejemplo 10

En dos experimentos separados, se mezclaron soluciones de 100 partes de poli(propileno-glicol) y 100 partes de trimetilol-propano oxipropilado, tal como se usaron en el ejemplo 1, con soluciones de 100 partes de metacrilato metílico (que contenía un 0,1 % de azobisisobu

7-9-972



375928

5. tironitrilo y un 0,005 % de 2:4-dihidroxibenzofenona, basado en el peso del metacrilato metílico) y 17 partes de diisocianato hexametilénico. Se añadió 1 parte de dilaurato de dibutil-estaño a cada una de las mezclas así formadas y la reacción de gelación de cada mezcla se dejó avanzar durante 1 ó 2 horas hasta dar unas soluciones muy viscosas.

10. En el primer experimento, se añadieron otras 1130 partes de metacrilato metílico (que contenía un 0,1 % de azobisisobutironitrilo y un 0,005 % de 2:4-dihidroxibenzofenona, basado en el peso del metacrilato metílico) a una de las mezclas, con agitación constante durante un periodo de 8 horas. Análogamente, en un segundo experimento se añadieron otras 768 partes de metacrilato metílico (que contenía un 0,1 % de azobisisobutironitrilo y un 0,005 % de 2:4-dihidroxibenzofenona, basado en el peso del metacrilato metílico) a la segunda mezcla, durante un periodo de 6 horas.

20. Cada una de las mezclas así formadas fué desgasificada y cargada en un molde siguiendo el procedimiento del ejemplo 1, se dejó reposar a temperatura ambiente durante 3 horas y se calentó en un horno a 50°C durante 16 horas, a 90°C durante 1 hora y 115°C durante 1 hora. Se retiraron los moldes del horno y se extrajeron las láminas de polímero.

25. Cada una de estas láminas era clara en luz transmitida, pero ligeramente caliginosa en luz reflejada. Pudiendo formarse al vacío y moldearse por insuflado al calentarse a 160-170°C, para dar productos moldeados que presentaban a temperatura ambiente unas propiedades ópticas similares

30.

375028



a las de las láminas de polímero retiradas de los moldes. Las propiedades de las láminas se indican en la tabla 10, experimentos 1, 2 y 3.

5. Las láminas de polímero mostraron dos temperaturas de transición vítrea; una a -58°C , debida al poliuretano, y la otra a 100°C aproximadamente, debida al poli(metil-metacrilato).

El examen de las láminas bajo un microscopio óptico no indicó la presencia de dos fases.

10. El examen en un microscopio electrónico de muestras de las láminas que habían sido manchadas con tetraóxido de osmio, indicó que el tamaño medio de los dominios de poli(metil-metacrilato) en las láminas era aproximadamente de 0,5 micra.

T A B L A 10

Experimento n°	1	2
Proporciones en peso en la lámina de polímero		
Poliuretano	15	20
Poli(metil-metacrilato)	85	80
Módulo de flexión, kg cm^{-2}	17.300	13.600
Resistencia a los impactos con muesca, kg cm cm^{-2}	8,2	13,5
Resistencia a los impactos sin muesca, kg cm cm^{-3}	130	130
Resistencia a los impactos por caída de dardo, cm. kg	94,5-121,5	175,5-216



- El anterior procedimiento del primer experimento se repitió, con la excepción de que la mezcla que se desgasificó fué cargada en un molde que contenía una esterilla de fibra de vidrio de hebras cortadas (FGE 2000, Fibre Glass Limited). Se retuvieron conjuntamente las placas del molde y se dejó gelificar el poliuretano, permitiendo que el molde reposase a temperatura ambiente durante 16 horas. Luego se calentó el molde en un horno siguiendo el procedimiento del ejemplo 1, se retiró del mismo y se dejó enfriar, retirándose la lámina de polímero, que contenía un 28 % en peso de fibra de vidrio.

La lámina de polímero presentaba las siguientes propiedades:

Módulo de flexión	38.520	kg cm ⁻²
Resistencia a la flexión	1.500	kg cm ⁻²
Resistencia a los impactos con muesca	49,3-64,2	kg cm cm ⁻²
Resistencia a los impactos sin muesca	75,2-88,4	kg cm cm ⁻³

- A modo de comparación y al objeto de ilustrar el efecto de la simultanea gelación del poliuretano y polimerización del metacrilato metílico, se mezcló una solución de 100 partes de poli(propileno-glicol) y 100 partes de trimetilol-propano oxipropilado, preparado como anteriormente se indica, con una solución de 1230 partes de metacrilato metílico (que contenía un 0,1 % de azobisisobutironitrilo y un 0,005 % de 2:4-dihidroxibenzofenona), 17 partes de diisocianato hexametilénico y 1 parte de dilaurato de dibutil-estaño. Inmediatamente después del mezclado, la mezcla así formada se desgasificó y cargó en un molde, que se calentó luego en un horno a 50°C durante

375028



16 horas, a 90°C durante 1 hora y a 115°C durante 1 hora.

La lámina de polímero retirada del molde contenía un 15 % en peso de poliuretano y un 85 % en peso de poli-(metil-metacrilato), no transmitía la luz y mostraba una visible separación de fases.

5.

El exámen de la lámina bajo un microscopio óptico indicó la presencia de una fase separada, cuyos dominios presentaban un tamaño de un orden de hasta 40 micras aproximadamente.

10.

La lámina presentaba las siguientes propiedades:

Módulo de flexión	4.600	kg cm ⁻²
Carga al límite de flexión	130	kg cm ⁻²
Resistencia a los impactos con muesca	5,2	kg cm cm ⁻²
Resistencia a los impactos sin muesca	35	kg cm cm ⁻³

15.

Ejemplo 11

En tres experimentos separados, se añadieron 200 partes de trimetilol-propano oxipropilado, tal como se usó en el ejemplo 1, a temperatura ambiente, a soluciones separadas de 17 partes de diisocianato hexametilénico en 100 partes de metacrilato metílico (que contenía un 0,2 % en peso de azobisisobutironitrilo, basado en el metacrilato metílico).

20.

Se añadió 1 parte de dilaurato de dibutil-estaño a cada una de las mezclas así formadas y la reacción de gelación de cada mezcla se dejó avanzar durante 1 a 2 horas para producir soluciones viscosas.

25.

Luego se añadieron a las mezclas cantidades adicionales de metacrilato metílico (que contenía un 0,2 % en peso de azobisisobutironitrilo, basado en el metacrilato metílico), con constante agitación, como sigue: en el primer

30.



375928

experimento, 1850 partes durante un periodo de 8 horas; en el segundo experimento, 1130 partes durante un periodo de 4 horas; y en el tercer experimento, 768 partes durante un periodo de 4 horas.

5. Cada una de las mezclas así formadas se desgasificó y cargó en un molde siguiendo el procedimiento del ejemplo 1 y se dejó reposar a temperatura ambiente durante 2 horas. Luego se calentó cada molde en un horno a 50°C durante 16 horas, a 90°C durante 1 hora a 115°C durante 2 horas.

10. Cada una de las láminas de polímero retiradas de los moldes era sustancialmente clara en luz transmitida y ligeramente caliginosa en luz reflejada. Las láminas de polímero pudieron formarse al vacío y moldearse por insuflado al calentarse a una temperatura de 160 a 170°C , para dar productos moldeados, que presentaban a temperatura ambiente unas propiedades ópticas similares a las de las láminas de polímero retiradas de los moldes. Las propiedades de tales láminas se indican en la tabla 11, experimentos 1, 2 y 3.

20. Las citadas láminas mostraron dos temperaturas de transición vítrea; una a 158°C , debida al poliuretano, y la otra a 110°C aproximadamente, debida al poli(metil-metacrilato).



T A B L A 11

Experimento nº	1	2	3
Proporciones en peso en la lámina de polímero			
Poliuretano	10	15	20
Poli(metil-metacrilato)	90	85	80
Módulo de flexión, kg cm ⁻²	21.500	17.900	14.600
Resistencia a los impactos con muesca, kg cm cm ⁻²	5,4	7,6	11,3
Resistencia a los impactos sin muesca, kg cm cm ⁻³	76	100- >130	>130
Resistencia a los impactos por caída de dardo, cm. kg	54-81	94,5-108	135-175,5

Ejemplo 12

Se añadieron a temperatura ambiente 100 partes de poli(oxietileno-adipato) modificado con pentaeritritol (Daltoroll PRL, Imperial Chemical Industries Ltd.), de un índice de hidroxilo de 76 mg KOH g⁻¹ y un índice de acidez de 4 mg KOH g⁻¹, a una solución de 12 partes de diisocianato hexametilénico en 50 partes de metacrilato metílico (que contenía un 0,2 % en peso de azobisisobutironitrilo, basado en el metacrilato metílico). Se añadió una parte de dilaurato de dibutil-estaño a la mezcla así formada y la reacción de gelación se dejó avanzar durante 1 a 2 horas a temperatura ambiente, para producir una solución muy viscosa.

375928



Se añadieron otras 585 partes de metacrilato metílico (que contenía un 0,2 % en peso de azobisisobutironitrilo, basado en el metacrilato metílico) a la mezcla, con agitación constante durante un periodo de 3 horas, desgasificándose y vertiéndose la mezcla en un molde, según el procedimiento del ejemplo 1, dejándose avanzar la reacción de gelación a temperatura ambiente durante 2 horas. Luego se calentó el molde en un horno según el procedimiento del ejemplo 11.

5.

10.

La lámina de polímero retirada del molde contenía un 15 % en peso de poliuretano y un 85 % en peso de poli(metil-metacrilato) y presentaba una ligera turbidez en luz reflejada, pero era clara en luz transmitida. No había ninguna separación de fases visibles a simple vista.

15.

La lámina de polímero presentaba las siguientes propiedades:

Módulo de flexión	18.500	kg cm ⁻²
Resistencia a los impactos con muesca	6,6	kg cm cm ⁻²
Resistencia a los impactos sin muesca	86	kg cm cm ⁻³
Resistencia a los impactos por caída de dardo	81 a 94,5	cm. kg.

Las láminas de polímero mostraron dos temperaturas de transición vitrea; una a menos de 0°C, debida al poliuretano, y la otra a 105°C aproximadamente, debida al poli(metil-metacrilato).

20.

Ejemplo 13

Se disolvieron en 60 partes de metacrilato metílico (que contenía un 0,2 % en peso de azobisisobutironitrilo, basado en el metacrilato metílico), a temperatura ambiente,

375928



100 partes de un condensado de 132 partes de trimetilolpropano, 1216 partes de 1,2-propileno-glicol y 3270 partes de ácido sebácico, que tenía un índice de hidroxilo de 31 mg KOH g⁻¹ y un índice de acidez de 13 mg KOH g⁻¹.

5. Se añadieron a la solución 6,5 partes de diisocianato hexametilénico y 0,5 parte de dilaurato de dibutil-estaño y la reacción de gelación de la mezcla se dejó avanzar a temperatura ambiente durante 1 a 2 horas, para producir una solución viscosa.

10. Se añadieron otras 544 partes de metacrilato metílico (que contenía un 0,2 % en peso de azobisisobutironitrilo, basado en el metacrilato metílico) a la mezcla, con agitación constante durante un periodo de 6 horas y se desgasificó y vertió la mezcla en un molde, siguiendo el procedimiento del ejemplo 1. La reacción de gelación se dejó avanzar a temperatura ambiente durante otras dos horas. Luego se calentó el molde en un horno siguiendo el procedimiento del ejemplo 10.

20. La lámina de polímero retirada del molde contenía un 15 % en peso de poliuretano y un 85 % en peso de poli(metil-metacrilato) y era clara en luz transmitida. Presentaba las siguientes propiedades:

Módulo de flexión	17.300	kg cm ⁻²
Carga al límite de flexión	500	kg cm ⁻²
Resistencia a los impactos con muesca	7,5	kg cm cm ⁻²
Resistencia a los impactos sin muesca	100 a 130	kg cm cm ⁻³
Resistencia a los impactos por caída de dardo	81 a 108	cm.kg.



Ejemplo 14

Se añadió a temperatura ambiente a 44,5 partes de diisocianato de isoforona, una solución de 100 partes de poli(propileno-glicol) y 100 partes de trimetilolpropano oxipropilado, tal como se usó en el ejemplo 1. Se añadió 0,1 parte de dilaurato de dibutil-estaño a la mezcla así formada, que se calentó luego a 80°C y se mantuvo a esta temperatura hasta que no mostró ningún vestigio de grupos hidroxilos residuales al examen por espectroscopía infrarroja. Luego se dejó enfriar la mezcla a temperatura ambiente. Seguidamente se disolvió en 1140 partes de metacrilato metílico (que contenía un 0,4 % en peso de azobisisobutironitrilo, basado en el metacrilato metílico) a temperatura ambiente, para formar la solución I.

Se disolvieron 8,8 partes de butano-1,4-diamina en 1140 partes de metacrilato metílico (que contenía un 0,4 % en peso de azobisisobutironitrilo, basado en el metacrilato metílico) a temperatura ambiente, para formar la solución II. Se desgasificaron las soluciones I y II y se mezclaron minuciosamente durante la desgasificación y se vertieron en un molde, como el usado en el ejemplo 1. Después de que la reacción de gelación hubo progresado durante 30 segundos, se calentó el molde en un horno siguiendo el procedimiento del ejemplo 10.

La lámina de polímero retirada del molde contenía un 10 % en peso de poliuretano y un 90 % en peso de poli(metil-metacrilato) y era clara y transparente, presentando las siguientes propiedades:

Módulo de flexión 23.000 kg cm⁻²

-59 375928



Carga al límite de flexión 910 kg cm⁻²

Resistencia a los impactos con muesca 4,6 kg cm cm⁻²

Ejemplo 15

Se mezcló una solución de 80 partes de poli(propileno-glicol) y 30 partes de trimetil-propano oxipropilado, tal como se usó en el ejemplo 1, con 6,7 partes de diisocianato hexametilénico, 6,8 partes de diisocianato de isofoforona y 0,01 parte de dilaurato de dibutil-estaño. La mezcla así formada se calentó luego a 80°C y se mantuvo a esta temperatura hasta que no mostró ningún vestigio de grupos hidroxilos residuales al examinarse mediante espectroscopía infrarroja. Luego se dejó enfriar a temperatura ambiente la mezcla que contenía un prepolímero terminado en isocianato y se disolvieron 94 partes de la misma en 289 partes de metacrilato metílico (que contenía un 0,4 % en peso de azobisisobutironitrilo, basado en el metacrilato metílico), para formar la solución I.

Se disolvió una parte de butano-1,4-diamina en 269 partes de metacrilato metílico, para formar la solución II.

Se desgasificaron las soluciones I y II y se mezclaron minuciosamente durante la desgasificación, vertiéndose en un molde tal como se usó en el ejemplo 1. Después de que la reacción de gelación hubo avanzado durante 45 segundos, se calentó el molde en un horno siguiendo el procedimiento del ejemplo 11.

La lámina de polímero retirada del molde contenía un 15 % en peso de poliuretano y un 85 % en peso de poli(metil-metacrilato) y presentaba las siguientes propiedades:



Resistencia a los impactos con muesca	7,7 kg cm cm ⁻²
Resistencia a los impactos sin muesca	130 kg cm cm ⁻³
Resistencia a los impactos por caída de dardo	81 a 108 cm.kg

En otro experimento, se preparó un prepolímero terminado en isocianato a partir de poli(propileno-glicol) y trimetilol-propano oxipropilado, siguiendo el anterior procedimiento.

5. Se disolvieron 9,4 partes del prepolímero a temperatura ambiente en 28 partes de metacrilato metílico que contenía 0,4 parte de una pasta de peróxido de benzilo (pasta catalizadora B, Scott-Bader and Co. Ltd.) para formar la solución I.

10. Se disolvió 0,1 parte de butano-1,4-diamina a temperatura ambiente en 28 partes de metacrilato metílico que contenía 0,4 parte de un acelerador amino (acelerador D, Scott-Bader and Co. Ltd) para formar la solución II.

15. Se desgasificaron las soluciones I y II y se mezclaron minuciosamente durante la desgasificación, vertiéndose en un molde como se usó en el ejemplo 1. Después de reposar a temperatura ambiente durante 24 horas, el producto era una lámina de elevada transparencia. Esta lámina fué finalmente calentada en un horno a una temperatura de 115°C, durante 2 horas.

20. La lámina de polímero contenía un 15 % en peso de poliuretano y un 85 % en peso de poli(metil-metacrilato).

Ejemplo 16

25. En seis experimentos separados, se calentaron a una temperatura de 60°C, bajo nitrógeno, mezclas de 100 partes de poli(glicol propilado), de un peso molecular de 2000,

375928



- 100 partes de trimetilol-propano oxipropilado, de un peso molecular de 3000, y 52 partes de diisocianato de 4:4'-difenilmetano, para dar soluciones claras, añadiéndose a cada solución, con agitación vigorosa, 0,2 partes de
5. cloruro de benzilo y 0,2 parte de dilaurato de dibutil-estaño. Se produjo una reacción exotérmica y la temperatura de las mezclas se elevó a 80-90°C. Se dejaron enfriar las mezclas y se mantuvieron a una temperatura de 60°C durante 2 horas.
10. Los prepolímeros viscosos y claros que se formaron se dejaron enfriar a temperatura ambiente y se disolvieron en porciones de metacrilato metílico (que contenía un 0,2% en peso de azobisisobutironitrilo, basado en el metacrilato metílico) indicadas en la tabla 12, para dar soluciones
15. claras.
- Se añadieron otras porciones de poli(propileno-glicol) y de trimetilol-propano oxipropilado, indicadas en la tabla 12, a las soluciones de prepolímero en metacrilato metílico, junto con una parte de dilaurato de dibutil-estaño en cada caso.
- 20.
- Se dejaron reposar a temperatura ambiente las resultantes mezclas y luego se desgasificaron siguiendo el procedimiento del ejemplo 1. Cuando las mezclas eran todavía verticales, se cargaron en moldes formados por dos placas
25. de vidrio de 203,2 x 203,2 x 3,17 mm, entre las cuales se colocó una junta de latón de 25,4 mm de anchura por 3,17 mm de profundidad y dentro de esta junta otra de caucho butílico de 6,35 mm de anchura por 4,7 mm de profundidad. Las placas de vidrio se colocaron entre dos placas de latón, que
30. se atornillaron entre sí por medio de pernos impulsados a

375928



resorte.

- Se dejaron gelificar las mezclas mediante reposo a temperatura ambiente durante 5 horas. Luego se colocaron los moldes en un horno y se calentaron a una temperatura de 50°C durante 15 horas, 90°C durante 1 hora y finalmente 120°C durante 2 horas. Se retiraron los moldes del horno, se dejaron enfriar y se retiraron de ellos las láminas de polímero. Cada una de éstas contenía un 20 % en peso de poliuretano y un 80 % en peso de poli(metilmetacrilato) y presentaban las propiedades mostradas en la tabla 12.

- Las láminas de polímero mostraron dos temperaturas de transición vítrea; una a -49°C, debida al poliuretano, y la otra a 110°C aproximadamente, debida al poli(metilmetacrilato).

Ejemplo 17

- Se repitió el procedimiento del experimento 3 del ejemplo 16, con la excepción de que se varió la temperatura a que se polimerizó inicialmente el metacrilato metílico. En los experimentos 1 a 4, la temperatura a que se polimerizó inicialmente el metacrilato metílico durante 15 horas, fue respectivamente de 40, 50, 60 y 70°C. Seguidamente, en cada experimento se siguió el procedimiento del ejemplo 16 y se continuó la polimerización del metacrilato metílico a 90°C durante 1 hora y a 120°C durante 2 horas.

Las propiedades de las láminas de polímero se muestran en la tabla 13.

- Las láminas de polímero mostraron dos temperaturas de transición vítrea; una a -49°C, debida al poliuretano, y la otra a 110°C aproximadamente, debida al poli(metilmetacrilato).

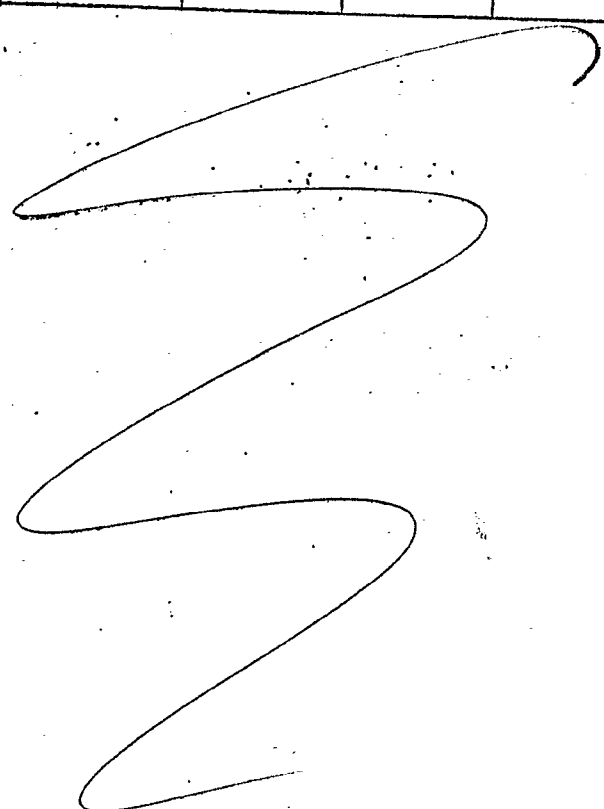


tacrilato).

375928

T A B L A 12

Experi- mento nº	Poli(pro- pileno- -glicol)	Trimeti- lol-pro- pano oxi- propilado	Partes de metacrila- to metíli- co añadi- das al pre- polímero	Relación OH/NCO	Módulo de corte kg cm ⁻²	Resis- tencia a la trac- ción última kg cm ⁻²	Resisten- cia a los impactos con mues- ca, kg cm ⁻²
1	72	72	1784	0,83:1	7,4x10 ³	430	11,0
2	82	82	1664	0,875:1	6,7x10 ³	350	12,4
3	90	90	1728	0,915:1	6,5x10 ³	300	13,2
4	99	99	1808	0,96:1	6,5x10 ³	280	12,7
5	108	108	1872	1:1	6,0x10 ³	250	9,0
6	117	117	1944	1,04:1	5,7x10 ³	200	5,0



375928



T A B L A 13

Expe- rimen- to n ^o	Temperatura de polimerización inicial del me- tacrilato meti- lico, °C	Módulo de corte, kg cm ⁻²	Resistencia a la tracción última, kg cm ⁻²	Resistencia a los impactos con mues- ca, kg cm cm ⁻²
1	40	6,5 x 10 ³	300	6,5
2	50	6,5 x 10 ³	300	6,5
3	60	5,2 x 10 ³	200	5,2
4	70	3,5 x 10 ³	125	3,5

Ejemplo 18

En cuatro experimentos separados, se prepararon prepolímeros de uretano claros a partir de 100 partes de poli(propileno-glicol), 100 partes de trimetilol-propano oxipropilado, 52 partes de diisocianato de 4:4'-difenilmetano y 0,2 parte de cada uno de los compuestos cloruro de benzoilo y dilaurato de dibutil-estaño, siguiendo el procedimiento del ejemplo 16.

Los prepolímeros así formados se disolvieron a temperatura ambiente en 1010, 650, 432 y 288 partes, respectivamente, de acrilonitrilo (que contenía un 0,2 % en peso de azobisisobutironitrilo, basado en el acrilonitrilo), para dar soluciones claras, y se añadieron a cada solución otras 90 partes de poli(propileno-glicol), 90 partes de trimetilol-propano oxipropilado y 1 parte de dilaurato de dibutil-estaño.

Las resultantes mezclas se dejaron reposar a temperatura ambiente, se desgasificaron y, mientras eran todavía verticales, se cargaron en moldes separados siguiendo el procedimiento del ejemplo 16.

375928



Cada mezcla se dejó gelificar mediante reposo a temperatura ambiente durante 7 horas y luego se calentaron los moldes en un horno siguiendo el procedimiento del ejemplo 16.

5. Las propiedades de las láminas de polímero se muestran en la siguiente tabla 13a, experimentos 1 a 4.

Las láminas de polímero mostraron dos transiciones vítreas; una a -50°C , debida al poliuretano, y la otra a más de 100°C , debida al poliacrilonitrilo.

T A B L A 13a

Experi- mento nº	Proporciones en peso en la lámina de polí- mero		Módulo de corte, kg cm ⁻²	Resistencia a los impactos con muesca, kg cm cm ⁻²
	Poliureta- no	Poliacri- lonitrilo		
1	30	70	$6,0 \times 10^3$	7,5
2	40	60	$3,0 \times 10^3$	30
3	50	50	$1,5 \times 10^2$	-
4	60	40	$1,1 \times 10^2$	-

10.

Ejemplo 19

Se formó un prepolímero viscoso claro a partir de 200 partes de trimetilol-propano oxipropilado, tal como se usó en el ejemplo 16, 52 partes de diisocianato de 4:4'-difenilmetano y 0,2 parte de cada uno de los compuestos cloruro de benzoilo y dilaurato de dibutil-estaño, siguiendo el procedimiento del ejemplo 16.

15.

El prepolímero viscoso y claro así formado se disolvió a temperatura ambiente en 1808 partes de acriloni

375928



trilo (que contenía un 0,2 % en peso de azobisisobutirina nitrilo, basado en el acrilonitrilo) y se añadieron otras 200 partes de trimetilol-propano oxipropilado y 1 parte de dilaurato de dibutil-estaño a la solución.

5. La resultante mezcla se dejó reposar a temperatura ambiente, se desgasificó y, mientras era todavía vertible, se vertió en un molde siguiendo el procedimiento del ejemplo 16.

10. Se dejó gelificar la mezcla mediante reposo a temperatura ambiente durante 15 horas y luego se colocó el molde en un horno y se calentó a una temperatura de 50°C durante 24 horas, 80°C durante 2 horas y 100°C durante 2 horas. Se retiró el molde del horno, se dejó enfriar y la lámina de polímero clara, ligeramente coloreada de amarillo, se retiró del mismo. La lámina de polímero
15. contenía un 20 % en peso de poliuretano y un 80 % en peso de poliacrilonitrilo y presentaba las siguientes propiedades:

	Módulo de corte	9,73 x 10 ³ kg cm ⁻²
20.	Resistencia a los impactos con muesca	2,22 kg cm cm ⁻²

Las citadas láminas mostraron dos temperaturas de transición vítrea; una a -50°C, debida al poliuretano, y la otra a más de 100°C, debida al poliacrilonitrilo.

Ejemplo 20

25. Se repitió el procedimiento del ejemplo 19, con la excepción de usarse 2560 partes de acrilonitrilo. La resultante lámina de polímero clara, ligeramente coloreada de amarillo, contenía un 15 % en peso de poliuretano y un 85 % en peso de poliacrilonitrilo y tenía las siguientes propiedades:
30.



- 67 375928

Módulo de corte $5,46 \times 10^3 \text{ kg cm}^{-2}$

Resistencia a los impactos sin muesca $4,8 \text{ kg cm cm}^{-3}$

Ejemplo 21

En cinco experimentos separados, se siguió el procedimiento del ejemplo 1, con la excepción de que el metacrilato metílico se sustituyó por 2360, 1049, 612, 393 y 262 partes, respectivamente, de estireno (que contenía un 0,4 % en peso de azobisisobutironitrilo, basado en el estireno). Se vertieron las soluciones en moldes y se dejaron reposar a temperatura ambiente durante 24 horas y seguidamente se calentaron en un horno a 60°C durante 18 horas y a 110°C durante 4 horas. Se retiraron las láminas de polímero de los moldes y se calentaron durante otras 24 horas bajo un vacío de 40 mm. Se ensayaron, para dar los resultados mostrados en la tabla 14, experimentos 1 a 5. Cada una de las láminas era opaca, pero homogénea, no mostrando ninguna separación visible de fases.

A modo de comparación y para ilustrar el efecto de la simultánea gelación y polimerización del estireno, se repitió el anterior procedimiento, con la excepción de que las soluciones presentes en los moldes se calentaron inmediatamente a 60°C en un horno. En cada caso, es decir, para las muestras que contenían 10, 20, 30 y 40 partes de poliuretano y respectivamente 90, 80, 70 y 60 partes de estireno, el poliestireno precipitó de la solución antes de que se completase la gelación del poliuretano. Cada una de las láminas presentaba dos fases distintas.

-68-
375928



T A B L A 14

Experi- mento nº	Proporciones en peso en la lámina de polímero		Módulo ini- cial, kg cm ⁻²
	Poliuretano	Poliestireno	
1	10	90	25.000
2	20	80	18.000
3	30	70	17.500
4	40	60	6.700
5	50	50	4.500

Ejemplo 22

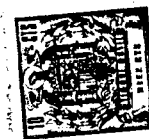
- Se añadió a temperatura ambiente una solución de 40 partes de poli(etileno-adipato), que tenía un peso molecular de 2014, un índice de hidroxilo de 55,1 mg KOH g⁻¹, y 1 parte de trimetilol-propano oxipropilado, que tenía un peso molecular de 310 y un índice de hidroxilo de 545 mg KOH g⁻¹, a una solución de 6,3 partes de diisocianato de 4:4'-difenilmetano en 48 partes de dimetaacrilato glicólico (que contenía 100 partes por millón de quinol, basado en el dimetaacrilato glicólico).

5.

- Se dejó reposar la mezcla a temperatura ambiente durante 1 a 2 horas para formar una solución viscosa y luego se añadió 0,2 parte de peróxido di-terciario-butílico a la mezcla, que fué seguidamente desgasificada y vertida en un molde, siguiendo el procedimiento del ejemplo 1.

10.

Al cabo de 2 horas, se colocó el molde en un horno y se calentó a una temperatura de 110°C durante 2 horas y finalmente a 120°C durante 1 hora. Se retiró el molde



375928

del horno, se dejó enfriar y se retiró la lámina de polímero del molde. La lámina, que contenía un 50 % en peso de poliuretano y un 50 % en peso del polímero de dimetacrilato glicólico, era flexible y presentaba las siguientes propiedades:

Módulo de flexión	5.000 kg cm ⁻²
Resistencia a los impactos con muesca	9,7 kg cm cm ⁻²
Resistencia a los impactos sin muesca	>130 kg cm cm ⁻³
Punto de reblandecimiento Vicat	(las muestras no representaron un punto de reblandecimiento al elevar la temperatura des de el valor ambiente a 150°C).

Ejemplo 23

Se repitió el procedimiento del ejemplo 16, experimento 4, con la excepción de que el metacrilato metílico usado en dicho ejemplo se sustituyó por una mezcla de 362 partes de estireno y 1446 partes de metacrilato metílico (que contenía un 0,2 % en peso de azobisisobutironitrilo, basado en el monómero vinilo total).

La lámina de polímero, que contenía un 20 % en peso de poliuretano y un 80 % en peso de polímero vinilo, presentaba las siguientes propiedades:

Módulo de corte	5,5 x 10 ³ kg cm ⁻²
Resistencia a los impactos con muesca	16 kg cm cm ⁻²

Ejemplo 24

Se repitió el procedimiento del ejemplo 16, experimento 4, con la excepción de que el metacrilato metílico usado en dicho ejemplo se sustituyó por una mezcla de 212 partes de acrilonitrilo y 848 partes de metacrilato metílico (que contenía un 0,2 % en peso de azobisisobuti-



ronitrilo, basado en el monómero vinilo total).

La lámina de polímero, que contenía un 30 % en peso de poliuretano y un 70 % en peso de polímero vinilo, presentaba un módulo de corte de $8,0 \times 10^2 \text{ kg cm}^{-2}$.

5. La citada lámina era semejante al caucho.

Ejemplo 25

Se siguió el procedimiento del ejemplo 19, con la excepción de que el acrilonitrilo usado en dicho ejemplo fué sustituido por una mezcla de 528 partes de metacrilato metílico y 528 partes de estireno (que contenía un 0,3 % en peso de azobisisobutironitrilo, basado en el monómero vinilo total) y la resultante mezcla, después de dejarse gelificar mediante reposo en un molde a temperatura ambiente durante 15 horas, se calentó en un baño de agua a 60°C durante 24 horas y luego en un horno durante 1 hora a 80°C , a 100°C durante 2 horas y finalmente a 125°C durante 3 horas.

10.

15.

La lámina de polímero era clara y transmitía la luz, conteniendo un 30 % en peso de poliuretano y un 70% en peso de polímero de vinilo, con las siguientes propiedades:

20.

- Módulo de corte $4,2 \times 10^3 \text{ kg cm}^{-2}$
- Resistencia a los impactos con muesca $3,2 \text{ kg cm cm}^{-2}$

25.

En otro experimento, se repitió el anterior procedimiento, con la excepción de usarse 792 partes de estireno y 264 partes de metacrilato metílico.

La lámina de polímero era clara y transmitía la luz, presentando las siguientes propiedades:

30.

- Módulo de corte $5,14 \times 10^3 \text{ kg cm}^{-2}$
- Resistencia a los impactos con muesca $2,9 \text{ kg cm cm}^{-2}$.



375928

En otro experimento, se repitió el anterior procedimiento, con la excepción de usarse 1056 partes de estireno en lugar de la mezcla de estireno y metacrilato metílico.

5. El corte del polímero era ligeramente opaco, pero transmitía luz y presentaba las siguientes propiedades:

Módulo de corte: $3,64 \times 10^3 \text{ kg cm}^{-2}$

Resistencia a los impactos con muesca $15,1 \text{ kg cm cm}^{-2}$

10.

Ejemplo 26

Se siguió el procedimiento del ejemplo 16, experimento 4, en dos experimentos, con la excepción de que el acrilonitrilo usado en dicho ejemplo se substituyó, respectivamente, por una mezcla de 528 partes de estireno y 528 partes de acrilonitrilo, y una mezcla de 212 partes de estireno y 845 partes de acrilonitrilo (conteniendo cada mezcla un 0,2 % en peso de azobisisobutironitrilo, basado en el monómero vinilo total).

15.

20. Cada una de las láminas de polímero contenía un 30% en peso de poliuretano y un 70 % en peso de polímero vinilo y presentaban unos módulos de corte de $0,55 \times 10^3 \text{ kg cm}^{-2}$ y $0,74 \times 10^3 \text{ kg cm}^{-2}$, respectivamente.

Ejemplo 27

25. Se formó un prepolímero viscoso y claro a partir de 100 partes de poli(propileno-glicol), 100 partes de trimetilol-propano oxipropilado, 52 partes de diisocianato de 4:4'-difenilmetano y 0,2 parte de cada uno de los productos cloruro de benzoilo y dilaurato de dibutil-estaño, siguiendo el procedimiento del ejemplo 16.

30.

El prepolímero se enfrió a -20°C y se añadieron



375928

678 partes de cloruro de vinilo líquido desde una bureta graduada, a una temperatura de -20°C , para dar una solución clara. Se añadió un 0,2 % en peso de azobisisobutironitrilo, basado en el cloruro de vinilo, a la solución. Se añadió otra mezcla de 100 partes de poli(propileno-glicol), 100 partes de trimetilol-propano oxipropilado y 1 parte de dilaurato de dibutil-estaño, preenfriada a -20°C .

5.

Cuando la resultante mezcla era todavía vertible, se vertió en un tubo de vidrio preenfriado a -20°C , sellándose el tubo y dejándose calentar a temperatura ambiente. Luego se dejó permanecer a esta temperatura durante 15 horas y seguidamente se calentó en un horno a 50°C durante 24 horas.

10.

Se reiró el tubo del horno y se rompió el vidrio, retirándose el polímero fundido, que contenía un 40 % en peso de poliuretano y un 60 % en peso de poli(vinil-cloruro).

15.

Se cortaron de la muestra de polímero fundido unas muestras adecuadas para la medición del módulo de corte y la resistencia a los impactos.

20.

Módulo de corte $2,0 \times 10^3 \text{ kg cm}^{-2}$
 Resistencia a los impactos con muesca 17 kg cm cm^{-2}

Ejemplo 28

Se mezclaron 40 partes de poli(propileno-glicol) y 40 partes de trimetilol-propano oxipropilado, tal como se usó en el ejemplo 1, con 7,2 partes de diisocianato de hexametileno y 0,2 parte de dilaurato de dibutil-estaño. Se dejó reaccionar la resultante mezcla a temperatura ambiente durante 5 a 20 minutos y luego se dilg

25.

30.



5. yó con una porción de una solución que contenía 135 partes de metacrilato nonílico y 2,6 partes de dimetacrilato glicólico (que contenía 100 partes por millón de quinol y un 0,4 % en peso de azobisisobutironitrilo, basado en el monómero vinilo total). Seguidamente se añadieron otras porciones de la solución hasta que se hubo añadido toda la solución durante un periodo de 3 horas.

10. Luego se desgasificó la mezcla y se vertió en un molde siguiendo el procedimiento del ejemplo 1. Se dejó avanzar la reacción de gelación a temperatura ambiente durante 4 horas y luego se colocó el molde en un horno y se calentó a una temperatura de 50°C durante 16 horas, 90°C durante 1 hora y 116°C durante 2 horas.

15. La lámina de polímero retirada del molde contenía un 40 % en peso de poliuretano y un 60 % en peso de polímero vinilo, era elastómera y presentaba las siguientes propiedades:

	Módulo inicial	17 kg cm ⁻²
	Módulo al 300 %	12 kg cm ⁻²
20.	Resistencia a la tracción	70 kg cm ⁻²
	Alargamiento al punto de rotura	500 a 600 %.

Se midieron las propiedades en un tensómetro Hounsfield, usando muestras en forma de pesas y un ritmo de tracción del 100 % por minuto.

25. Ejemplo 29

30. Se preparó a temperatura ambiente una solución de 20 partes de diisocianato de 4:4'-difenilmetano, 120 partes de metacrilato metílico (que contenía 100 partes por millón de quinol y un 0,4 % en peso de azobisisobutironitrilo, basado en el peso del metacrilato metílico) y 0,4



parte de dilaurato de dibutil-estaño.

5. A esta solución se añadieron 140 partes de trime-
tilol-propano oxipropilado, tal como se usó en el ejemplo
1, y la mezcla así formada se mantuvo a una temperatura
de 25 a 30°C, con enfriamiento en caso necesario, durante
un periodo de 20 minutos, hasta que la mezcla se tornó
viscosa.

10. Se añadieron a la mezcla, que fué agitada vigorosa-
mente durante 1 minuto, 100 partes de isómeros mezclados
de diisocianatos de 2:4-tolueno y 2:6-tolueno y 2 partes
de surfactante Silicocell 380 (Imperial Chemical Indus-
tries Ltd.). Se continuó la agitación vigorosa durante
la adición de 9,6 partes de agua.

15. Cuando empezó a subir la espuma, se interrumpió
la agitación y se dejó elevar aquella. Luego se dejó re-
posar la espuma a temperatura ambiente durante 1 hora y
seguidamente se calentó en un horno a una temperatura de
60°C durante 16 horas y finalmente a 110°C durante 2 ho-
ras.

20. La espuma contenía un 70 % en peso de poliuretano
y un 30 % en peso de poli(metil-metacrilato).

25. En otro experimento, se repitió el anterior proce-
dimiento, con la excepción de usarse un 0,5 % en peso de
hiponitrilo di-terc-butílico (basado en el peso del meta-
crilato metílico), en lugar del azobisisobutironitrilo y,
después de que hubo subido la espuma, se dejó reposar du-
rante 2 días a temperatura ambiente, antes del subsiguien-
te calentamiento en un horno.

Ejemplo 30

30. Se preparó a temperatura ambiente una solución de

375928



30 partes de dimetacrilato glicólico y 170 partes de metacrilato metílico (que contenía 100 partes por millón de quinol y 0,8 parte de azobisisobutironitrilo).

5. A 160 partes de esta solución se añadieron, a temperatura ambiente, 20 partes de diisocianato de 4:4'-difenilmetano, 120 partes de trimetilolpropano oxipropilado, tal como se usó en el ejemplo 1, y 0,1 parte de dilaurato de dibutil-estaño.

10. La resultante mezcla se dejó reposar a temperatura ambiente durante 20 a 30 minutos, mientras se mantenía la temperatura al nivel de 20 a 30°C, mediante enfriamiento en caso necesario, para dar una solución viscosa. Luego se añadieron a la mezcla 100 partes de isómero mezclados de diisocianatos de 2:4-tolueno y 2:6-tolueno, 6 partes de surfactante Silicocell 380 (Imperial Chemical Industries Ltd.) y 0,4 parte de dilaurato de dibutil-estaño, agitándose la mezcla vigorosamente durante 5 minutos. Luego se añadieron 9,6 partes de agua a la mezcla y se mantuvo la agitación vigorosa hasta que aquélla empezó a espumar.
15. Luego se dejó elevar la espuma y permanecer a temperatura ambiente durante 1 hora. Seguidamente se calentó la espuma en un horno a una temperatura de 60°C durante 16 horas y finalmente a 120°C durante 2 horas. La espuma contenía un 60 % en peso de poliuretano y un 40 % en peso del polímero de dimetacrilato glicólico y metacrilato metílico y presentaba las propiedades mostradas en la tabla 15.
- 20.
- 25.



T A B L A 15 **375928**

<u>Propiedad</u>	<u>Método de medición</u>
Densidad, 41,1 kg m ⁻³	B.S. 3667 Parte 4.
Ajuste 35 de compresión (75% compresión, 22 horas a 70°C)	B.S. 3667 Parte 7.
Resistencia a la tracción, 3,2 kg cm ⁻²	B.S. 3667 Parte 6.
Alargamiento al punto de rotura, 136 %	
Resistencia al desgarro, 0,93 kg cm ⁻¹	A.S.T.M. D1564.
Dureza por compresión	
A una compresión del 40 %, 1 ^{er} ciclo, 166 g cm ⁻²	I.C.I., División de
2 ^o ciclo, 114 g cm ⁻²	Colorantes, Ensayo
3 ^{er} ciclo, 104 g cm ⁻²	Físico nº 1
4 ^o ciclo, 103 g cm ⁻²	
Dureza por compresión	
4 ^o ciclo, 25% compresión, 81 g cm ⁻²	
50% compresión, 130 g cm ⁻²	
65 % compresión, 238 g cm ⁻²	
Elasticidad, 32 % rebote	
	A.S.T.M. D1564.
Permeabilidad al aire, <0,054 m ³ hora ⁻¹	

- N O T A -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Inglaterra, con fecha 27 de enero de

5.



1969, bajo el número 4446/69, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN ARTICULO POLIMERO CONFORMADO; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- Procedimiento de preparación de un artículo polímero conformado, caracterizado porque comprende polimerizar en gel una composición homogénea que comprende por lo menos un monómero vinílico y los precursores de un poliuretano reticulado, y conformar la composición en una etapa en la que es todavía fluida, en donde la composición comprende del 5 al 95 % en peso de precursores de poliuretano reticulado, libre de grupos copolimerizables con monómero vinílico, y del 95 al 5 % en peso de un monómero vinílico por lo menos; completándose la gelación del poliuretano sustancialmente antes de que se deje avanzar la polimerización del monómero vinílico en una medida tal que el polímero vinílico así producido forme una fase separada, completándose seguidamente la polimerización del monómero vinílico.
- 10.
- 15.
- 20.
25. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el artículo polímero conformado, producido por el procedimiento, cuando se examina en delgadas secciones mediante microscopía electrónica, se ve que contiene dominios de polímero vinilo con unas dimensiones no superiores a 10 micras, separados por regiones compuestas de poliuretano que tienen unas dimensiones no superiores a 1000 angstromn.
- 30.



5. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la composición comprende del 5 al 60 % en peso de precursores de poliuretano reticulado y del 95 al 40 % en peso de un monómero vinílico por lo menos.

10. 4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la composición comprende del 10 al 50 % en peso de precursores de poliuretano reticulado y del 90 al 50 % en peso de un monómero vinílico por lo menos.

15. 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la composición comprende del 10 al 30 % en peso de precursores de poliuretano reticulado y del 90 al 70 % en peso de un monómero vinílico por lo menos.

20. 6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la relación molar entre grupos reactivos con grupos isocianatos, y estos últimos grupos en los precursores de poliuretano reticulado, es del orden de 0,8:1 a 1:1,1.

25. 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la relación molar entre grupos reactivos con grupos isocianatos, y grupos isocianatos en los precursores de poliuretano reticulado, es del orden de 0,8:1 a 1:1.

30. 8ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque los precursores de poliuretano reticulado comprenden un prepolímero terminado en isocianato y por lo menos otro compuesto capaz de reticular al prepolímero.

- 79 -
375928



- 9^a.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el prepolímero terminado en isocianato se forma antes de que los precursores del poliuretano se pongan en contacto con el monómero vinílico.
5. 10^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque los precursores del poliuretano reticulado son gelificados y seguidamente se polimeriza el monómero vinílico a una temperatura superior a aquélla a la que se efectúa la gelación de los precursores.
10. 11^a.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque los precursores del poliuretano reticulado se gelifican a una temperatura de 30°C, o inferior y el monómero vinílico se polimeriza a una temperatura de 40°C ó superior.
15. 12^a.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el monómero vinílico se polimeriza a una temperatura de 50°C ó superior.
20. 13^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la gelación de los precursores del poliuretano reticulado se efectúa en presencia de un catalizador de los mismos.
25. 14^a.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el catalizador es dilaurato de dibutil-estaño.
30. 15^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque la composición contiene un inhibidor para la polimerización del monómero vinílico.
- 16^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-



dicaciones 1 a 15, caracterizado porque la polimerización del monómero vinilo se efectúa en presencia de un iniciador de la misma.

5. 17ª.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque el iniciador es peróxido di-terciario-butílico o azobisisobutironitrilo.

10. 18ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque los precursores del poliuretano reticulado se seleccionan para formar un poliuretano elastómero después de la gelación.

15. 19ª.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque los precursores del poliuretano reticulado son de una funcionalidad tal que, en teoría, se encontrará después de la gelación un poliuretano reticulado que tiene una relación entre peso molecular del mismo y puntos de ramificación del orden de 2500:1 a 8000:1.

20. 20ª.- Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque los precursores del poliuretano reticulado son de una funcionalidad tal que, en teoría, se formará un poliuretano reticulado, después de la gelación, que tiene una relación entre peso molecular del mismo y puntos de ramificación del orden de 4000:1 a 8000:1.

25. 21ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizado porque la composición del monómero vinílico es polifuncional.

22ª.- Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque la composición contiene por lo menos un monómero vinílico monofuncional y por lo menos un monómero vinílico polifuncional.

30. 23ª.- Procedimiento según la reivindicación 22, ca-

375928



racterizado porque el monómero vinílico polifuncional se encuentra presente en la composición en una proporción de hasta el 20 % en peso del monómero vinílico monofuncional.

5. 24^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 22 ó 23, caracterizado porque el monómero vinílico polifuncional se encuentra presente en la composición en una proporción comprendida entre el 1 y el 5 % en peso del monómero vinílico monofuncional.
10. 25^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24, caracterizado porque comprende la gelificación de los precursores de un poliuretano reticulado, solo o en mezcla con un monómero vinílico por lo menos, la adición, durante la gelación del poliuretano y antes de su completamiento, de un monómero vinílico por lo menos o la adición de otros incrementos de un monómero vinílico por lo menos, para formar una composición homogénea; el ulterior completamiento sustancial de la gelación de los precursores de poliuretano reticulado antes
15. de que la polimerización del monómero vinílico se deje avanzar en una medida tal que el polímero vinílico así producido forme una fase separada, y ulteriormente el completamiento de la polimerización del monómero vinílico.
20. 26^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25, caracterizado porque la composición con figurada mediante vaciado en un molde o mediante moldeo por compresión.
25. 27^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 26, caracterizado porque el monómero vinílico es un éster vinílico, un compuesto aril-vinílico o un
- 30.



375928

vinilnitrilo.

- 28^a.- Procedimiento según la reivindicación 27, ca-
racterizado porque el monómero vinílico es metacrilato me-
tílico o estireno.
5. 29^a.- Procedimiento según la reivindicación 27, ca-
racterizado porque el monómero vinílico es acrilonitrilo,
dimetacrilato glicólico, una mezcla de dimetacrilato gli-
cólico con metacrilato noílico o metacrilato metílico, o
una mezcla de dos monómeros vinílicos cualesquiera selec-
cionados entre metacrilato metílico, estireno y acriloni-
trilo.
10. 30^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1 a 26, caracterizado porque el monómero vini-
lico es un haluro de vinilo.
15. 31^a.- Procedimiento según la reivindicación 30,
caracterizado porque el haluro vinílico es cloruro de vi-
nilo .
- 32^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1 a 31, caracterizado porque el poliisocianato
es diisocianato de 4:4'-difenilmetano.
20. 33^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1 a 31, caracterizado porque el poliisocianato
es diisocianato hexametilénico, diisocianato de isoforona,
una mezcla de diisocianato hexametilénico y diisocianato
de isoforona o una mezcla de diisocianatos de 2:4-tolueno
y 2:6-tolueno.
25. 34^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1 a 33, caracterizado porque el compuesto poli-
funcional es un poliál o un poliéster.
30. 35^a.- Procedimiento según la reivindicación 34, ca-

375928



5. racterizado porque el compuesto polifuncional es poli(etileno-teterftalato); trimetilol-propano; una mezcla de poli(propilenglicol) y trimetilol-propano oxipropilado; o una mezcla de poli(propilenglicol) y trimetilol-propano oxipropilado, con butano-1:4-diol ó poli(etileno-adipato) o di(etilenglicol).
10. 36ª.- Procedimiento según la reivindicación 34, caracterizado porque el compuesto polifuncional es un poli(oxietileno-adipato) modificado con pentaeritritol; un condensado de trimetilol-propano, 1:2-propilenglicol y ácido sebácico; trimetilol-propano oxipropilado; o una mezcla de trimetilol-propano oxipropilado con poli(etileno-adipato) o una mezcla de poli(propilenglicol) y butano-1:4-diamina.
15. 37ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 38, caracterizado porque se incorpora un agente espumante en la composición y ésta se hace espumar tras iniciarse la reacción de gelación de los precursores de poliuretano reticulado.
20. 38ª.- Procedimiento según la reivindicación 37, caracterizado porque el espumado de la composición se completa antes de completarse la gelación de los precursores de poliuretano reticulado.
25. 39ª.- Procedimiento de preparación de un artículo polímero conformado, tal y como queda sustancialmente des

375028



crito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 84 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

9 MAR. 1970

5.

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

GOMEZ ACEVO Y MODEI
P.º. Firmado: E. Hernández Ruiz