

409.468

PATENTE DE INVENCION

Ref. ICI CASE H. 24.557-SPAIN
=====

Cl. Int. CO 8J

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA PRODUCCION DE ARTICULOS CONFORMADOS DE MATERIAL POLIMERICO, CONFORMABLES POSTERIORMENTE.

=====

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

=====

Esta invención se relaciona con un procedimiento continuo para la producción de un artículo polimérico conformado capaz de ser ulteriormente conformado.

En las Patentes británicas Nos. 1.272.984 y
5 1.279.673, se han descrito, inter alia, ciertos artículos

**POOR
QUALITY**

5. poliméricos conformados que son capaces de ser ulteriormente conformados, y que se producen haciendo reaccionar parcialmente una mezcla de los precursores de un poliuretano y los precursores de una resina de un poliéster curada. Los artículos conformados son capaces de ser ulteriormente conformados por medios convencionales, por ejemplo, mediante moldeo por compresión, mediante envoltura sobre un molde o mediante conformado en vacío. Una vez efectuada la ulterior conformación, los artículos pueden convertirse en artículos conformados rígidos completando la reacción de la mezcla de precursores.

10. La presente invención se relaciona con un procedimiento continuo mediante el cual pueden producirse artículos conformados capaces de ser ulteriormente conformados.

15. La presente invención proporciona un procedimiento para la producción de un artículo conformado de un material polimérico, cuyo artículo es capaz de ser ulteriormente conformado, cuyo proceso comprende cargar en una superficie soporte en movimiento una mezcla fluida de precursores del material polimérico que comprende:

20. (a) De 5 a 95 % en peso de los precursores de un poliuretano que comprende como mínimo un compuesto polifuncional que contiene por lo menos dos grupos reactivos con grupos isocianato y por lo menos un poliisocianato, y

25. (b) De 95 a 5 % en peso de los precursores de una resina de poliéster curada que comprende como mínimo un poliéster etilénicamente insaturado y como mínimo un monómero etilénicamente insaturado, copolimerizable con dicho poliéster, y hacer o permitir que la mezcla de precursores, cuando entra en contacto con la superficie soporte, reaccione en un grado tal que se produzca un artículo conformado manejable que sea
- 30.

capaz de ser ulteriormente conformado.

El artículo conformado capaz de ser ulteriormente conformado puede tener por sí mismo cualquier forma deseada pero convenientemente consiste en un artículo planar que tiene un espesor sustancial, por ejemplo, una lámina, o puede ser un artículo similar a una película delgada. La invención se describirá de aquí en adelante con relación a una lámina.

5.

En la mezcla de precursores, los precursores del poliuretano están con preferencia práctica o completamente libres de insaturación etilénica y en los precursores de la resina de poliéster curada, las moléculas de resina de poliéster etilénicamente insaturadas contienen por lo menos dos grupos reactivos con grupos isocianato, de modo que el poliéster etilénicamente insaturado puede reaccionar con el poliisocianato.

10.

Igualmente, es deseable que la mezcla de precursores sea homogénea, entendiéndose por esto que no exista deseablemente ninguna separación de fases grosera en la mezcla visible a simple vista, aunque no se excluye la posibilidad de que se presente una ligera bruma en la mezcla.

15.

En la mezcla de precursores, el poliisocianato puede reaccionar con el compuesto polifuncional que contiene grupos reactivos con isocianatos y con el poliéster etilénicamente insaturado, en donde el poliéster contiene también grupos reactivos con isocianatos. Adicionalmente, el monómero etilénicamente insaturado puede copolimerizar también con los grupos etilénicamente insaturados del poliéster.

25.

La superficie soporte en movimiento puede ser, por ejemplo, una cinta, por ejemplo una cinta sin fin, la cual puede ser transportada por una pluralidad de rodillos. Cuando se desea producir un artículo conformado planar, por ejem-

30.

5. plo una lámina, aquella parte de la cinta que lleva la mezcla de precursores está soportada convenientemente por sí misma para facilitar la provisión de una superficie plana. Por ejemplo, aquella parte de la cinta que lleva la mezcla de precursores puede estar soportada por sí misma mediante una tabla plana, estando en contacto la superficie inferior de la cinta con dicha tabla y soportada por esta última.

10. La mezcla de precursores, la cual puede ser cargada intermitentemente o continuamente en la superficie soporte, debe estar al principio lo suficientemente fluida, es decir, debe tener una viscosidad suficientemente baja, para que pueda esparcirse rápidamente y homogéneamente sobre la superficie soporte, o para que pueda ser esparcida rápida y homogéneamente sobre la superficie soporte. De este modo, por ejemplo, 15. aunque en la mezcla de precursores puede tener lugar cierta reacción de los precursores de poliuretano y los precursores de resina de poliéster, antes de que la mezcla se cargue a la superficie soporte, el grado de dicha reacción no debe ser tal que la viscosidad de la mezcla incremente en un grado tal que se evite el esparcido rápido y homogéneo de la mezcla sobre la superficie soporte. Con respecto a esto, es particularmente deseable que no exista una cantidad excesiva de reacción entre el compuesto polifuncional y el poliisocianato, 20. antes de cargarse la mezcla a la superficie soporte y, con el fin de evitar dicha cantidad excesiva de reacción, y por lo tanto evitar un incremento indebido en la viscosidad, es preferible mezclar estos dos últimos compuestos muy poco antes 25. de cargar la mezcla de precursores a la superficie soporte. Si se desea, el compuesto polifuncional, el poliisocianato, 30. el poliéster etilénicamente insaturado y el monómero etilénico-

amente insaturado pueden extraerse de recipientes separados y ponerse en contacto conjuntamente, mezclándose totalmente muy poco antes de cargar la mezcla a la superficie soporte, si bien se ha encontrado que es muy satisfactorio extraer los componentes de la mezcla de solamente dos recipientes, conteniendo uno de ellos, inter alia, el poliisocianato y conteniendo el otro recipiente, inter alia, el compuesto polifuncional.

5.

El esparcido de la mezcla sobre la superficie soporte puede ser facilitado poniendo en contacto la mezcla con uno o más rodillos amasadores y/o cargando la mezcla de precursores a la superficie soporte desde una boquilla que oscila a través de la superficie soporte en una dirección transversal a la dirección de movimiento de la superficie soporte.

10.

El espesor de la mezcla sobre la superficie soporte puede controlarse, por ejemplo, controlando la velocidad en la cual se carga la mezcla de precursores en la superficie soporte, controlando el ancho de la superficie soporte y la velocidad de transporte de la superficie soporte, empleando una cuchilla rascadora o comprimiendo la mezcla sobre la superficie soporte. Convenientemente, el espesor de la lámina puede ser de hasta 12,7 mm o superior, teniendo con preferencia un espesor del orden de 1,58 a 6,35 mm.

15.

20.

Cuando la mezcla de precursores transportada por la superficie soporte es tan fluida que puede tender a gotear de la superficie soporte, esta superficie puede estar dotada de medios de retención para evitar que la mezcla escurra de la superficie. Por ejemplo, cuando la superficie soporte es una cinta, ésta puede estar dotada convenientemente de paredes o precintos en o cerca de los bordes de la cinta. Las paredes pueden servir para controlar el ancho de la lámina.

25.

30.

Una vez cargada la mezcla de precursores en la superficie soporte, dichos precursores reaccionarán en un grado tal que se producirá una lámina capaz de ser ulteriormente conformada.

5. Convenientemente, los precursores deben reaccionar en un grado tal que se produzca una lámina que no sea pegajosa si bien esto último no es esencial. La reacción debe proceder como mínimo al grado en el cual la lámina que se produce sea manejable, es decir, sea auto-soportante y que no sea tan fluida que fluya prácticamente bajo su propio peso. Por otro lado,

10. la reacción no debe proceder al grado en el cual la lámina deja de ser capaz de una ulterior conformación. Deseablemente, la lámina producida es plegable de modo que dicha lámina puede ser conformada a mano, por ejemplo puede ser envuelta a mano sobre un molde.

15. Puede elegirse una cantidad adecuada de reacción por medio de simple experimentación, si bien se ha encontrado que con el fin de que la lámina producida sea capaz de ser ulteriormente conformada, es conveniente que el compuesto polifuncional y el poliéster etilénicamente insaturado, en donde el poliéster contiene grupos reactivos con isocianato, se hagan reaccionar sustancialmente con el poliisocianato y que el monómero etilénicamente insaturado y el poliéster etilénicamente insaturado permanezcan sustancialmente sin copolimerizar.

20. La reacción de la mezcla de precursores sobre la superficie soporte, puede controlarse mediante la regulación de la temperatura y mediante el empleo de catalizadores e inhibidores. Por ejemplo, la reacción del poliisocianato con el compuesto polifuncional y con el poliéster etilénicamente insaturado, en donde el poliéster contiene grupos reactivos con

30.

- isocianatos, puede catalizarse por catalizadores uretánicos conocidos en la técnica, por ejemplo amina terciaria y sales metálicas, por ejemplo octoato estannoso y dilaurato de dibutil-estaño, y la copolimerización del monómero etilénicamente insaturado con el poliéster etilénicamente insaturado puede catalizarse mediante generadores de radicales libres adecuados, por ejemplo peróxidos y compuestos azóicos. Si se desea, esta última copolimerización puede inhibirse mediante el empleo de inhibidores adecuados para las reacciones de radicales libres, por ejemplo quinonas. Sin embargo, y puesto que la reacción antes mencionada procede generalmente a una temperatura relativamente baja y la copolimerización antes citada procede generalmente a una temperatura relativamente alta, es mucho más preferible, en el proceso de esta invención, que durante el tiempo en el cual la mezcla de precursores está en contacto con la superficie soporte, se controle la temperatura para que los precursores de poliuretano reaccionen entre sí y con el poliéster etilénicamente insaturado, en donde el poliéster contiene grupos reactivos con isocianatos, por lo menos en un grado tal que se produzca una lámina manejable y con preferencia hasta prácticamente el completamiento, y que el poliéster etilénicamente insaturado y el monómero etilénicamente insaturado se encuentren prácticamente sin copolimerizar.

25. Cuando se utilizan catalizadores como por ejemplo catalizadores uretánicos, y generadores de radicales libres, e inhibidores, estos compuestos pueden incluirse en la mezcla de precursores antes de cargar la mezcla a la superficie soporte.

30. Aunque la reacción de los precursores de poliuretano entre sí y opcionalmente con el poliéster etilénicamente insa-

- turado, puede proceder a una temperatura relativamente baja, por ejemplo en o cerca de la temperatura ambiente, la mezcla de precursores, sobre la superficie soporte, se calienta convenientemente al objeto de efectuar esta reacción tan rápidamente como sea posible, por ejemplo a una temperatura de por lo menos 50°C, sin que al mismo tiempo se efectúe una cantidad sustancial de copolimerización, y con preferencia poca en el caso de cualquier copolimerización del monómero etilénicamente insaturado con el poliéster etilénicamente insaturado.
5. Adecuadamente, la temperatura de la mezcla de precursores sobre la superficie soporte se mantiene por debajo de 80°C.
- 10.

Cualquier copolimerización que se efectúe no deberá producirse en un grado tal que se traduzca en la obtención de una lámina que sea incapaz de ulterior conformación.

15. El empleo de calentamiento permite la obtención de un control superior sobre la reacción de los precursores cuando éstos están en contacto con la superficie soporte y, con preferencia, la mezcla se carga a la superficie soporte en movimiento a una temperatura por debajo de la cual tiene lugar una reacción sustancial del compuesto polifuncional y el poliisocianato, conjuntamente, y con el poliéster etilénicamente insaturado, en donde el poliéster contiene grupos reactivos con isocianatos, siendo iniciada la reacción y controlada regulando el calentamiento a medida que la mezcla se transporta con la superficie soporte.
- 20.
- 25.

Los medios de calentamiento adecuados incluyen secadores y calentadores por radiación.

- Es deseable, al objeto de que la lámina pueda separarse fácilmente de la superficie soporte, que el material a partir del cual se construye la superficie soporte no se adhiera
- 30.

- a la lámina que se produce a partir de la mezcla cargada a dicha superficie. Se ha encontrado que, cuando la superficie soporte es una cinta, los materiales adecuados incluyen caucho de silicona y poli(tereftalato de etileno), en particular
5. poli(tereftalato de etileno) en forma de película Melinex (Melinex es una Marca Registrada de Imperial Chemical Industries Limited). Convenientemente, la cinta puede ser una cinta de caucho con una superficie constituida por una capa de película de poli(tereftalato de etileno).
10. La lámina manejable producida puede separarse de la superficie soporte. La lámina, por ejemplo, puede cortarse en secciones convenientes para su almacenamiento o puede ser laminada para su almacenamiento. Alternativamente, la lámina manejable producida puede dejarse sobre la superficie soporte y
15. almacenarse la lámina y la superficie soporte conjuntamente, por ejemplo, en forma de un rollo. En este caso, la lámina puede separarse de la superficie soporte antes de que la lámina se emplee en la producción de artículos moldeados. Este último procedimiento es particularmente conveniente cuando la superficie soporte es un material de tipo película, por ejemplo de
20. polietileno o poli(tereftalato de etileno) puesto que, cuando la lámina ha de almacenarse en forma de un rollo, la capa de material tipo película sirve para evitar que las capas de la lámina del rollo se adhieran entre sí.
25. Cuando la superficie soporte es un material similar a una película como antes se ha descrito, dicho material de tipo película puede estar soportado por sí mismo, por ejemplo en una cinta, y en particular sobre una cinta sinfín como anteriormente se ha citado.
30. Con el fin de disminuir la formación de burbujas de

- aire en la mezcla cargada a la superficie soporte, se ha encontrado que es conveniente desgasificar la mezcla de precursores antes de cargarla a la superficie soporte. En adición, se ha encontrado que es conveniente cargar la mezcla sobre una superficie inclinada descendentemente en la dirección de transporte de la superficie soporte, dejándose correr la mezcla por la superficie inclinada y sobre la superficie soporte en movimiento. Es preferible que el borde inferior de la superficie inclinada pise sobre la superficie soporte en movimiento. Adecuadamente, la superficie inclinada puede ser proporcionada por un material similar a una película, soportado, por ejemplo, una película de poli(tereftalato de etileno).

- La formación de burbujas en la lámina puede disminuirse además comprimiendo la lámina durante su transporte con la superficie soporte en movimiento. Por ejemplo, cuando la superficie soporte es una cinta o es un material similar a una película transportado por una cinta, la lámina puede comprimirse entre un par de cintas, por ejemplo una cinta superior y otra inferior, disminuyéndose progresivamente la distancia entre ambas cintas.

- En su empleo, la lámina de material polimérico puede conformarse por medios ya conocidos en la técnica. Por ejemplo, la lámina puede moldearse por compresión o puede envolverse sobre un molde o puede conformarse en vacío. El conformado puede facilitarse mediante la aplicación de calor. Una vez que la lámina ha sido ulteriormente conformada, puede completarse sustancialmente la reacción de la mezcla de precursores, por ejemplo por copolimerización del monómero etilénicamente insaturado con el poliéster etilénicamente insaturado. La copolimerización puede efectuarse calentando el artículo ulteriormente

5. conformado con preferencia en presencia de un catalizador el cual puede ser un generador de radicales libres, por ejemplo un peróxido, o puede efectuarse irradiando el artículo ulteriormente conformado en presencia de un catalizador fotosensible apropiado. Los catalizadores, que pueden estar presentes en la mezcla de precursores cargada a la superficie soporte, se encuentran adecuadamente en una proporción de 0,01 a 5 % en peso del peso total de la mezcla de precursores.

10. Los grupos reactivos con grupos isocianatos, del compuesto polifuncional pueden ser, por ejemplo, $-NH_2$, $-OH$, y $-COOH$ y, cuando el poliéster etilénicamente insaturado contiene grupos reactivos con grupos isocianatos, estos últimos grupos pueden ser, por ejemplo, $-OH$ y $-COOH$.

15. El compuesto polifuncional y el poliisocianato pueden ser ambos difuncionales en cuyo caso los precursores de poliuretano son capaces de formar un poliuretano lineal. Por otro lado, por lo menos uno de los compuestos, polifuncional y poliisocianato, puede tener una funcionalidad superior a 2, en cuyo caso los precursores de poliuretano son capaces de formar un poliuretano reticulado.

20. Teniendo en cuenta las propiedades deseables del artículo preparado a partir de la lámina, después de completarse la reacción de la mezcla de precursores, es preferible que los precursores de poliuretano, cuando reaccionan solos en ausencia de los precursores de resina de poliéster utilizados, sean capaz de formar un poliuretano con una temperatura de transición vítrea de caucho de por lo menos $25^{\circ}C$ y más preferiblemente de por lo menos $35^{\circ}C$.

25. Los compuestos polifuncionales, poliisocianatos, poliéster etilénicamente insaturado y monómeros etilénicamente

30.

insaturados, adecuados, que pueden ser empleados en el proceso de esta invención, se describen en las Patentes británicas Nos. 1.272.984 y 1.279.673, cuyas descripciones se incorporan en esta Memoria. Puede emplearse cualquier combinación de componentes de los precursores descritos en dichas Patentes.

5.

Los compuestos polifuncionales adecuados incluyen, por ejemplo, polioles, por ejemplo poliéterpolioles y poliésteres, en especial poliésteres sustancialmente terminados en grupos hidroxil.

10.

Ejemplos de polioles adecuados, incluyen glicoles de estructura HO-R-OH en donde R es, por ejemplo, una cadena alquileno, por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, butano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, di(etilenglicol) y di(propilenglicol). Otros polioles adecuados incluyen los

15.

polímeros, con preferencia de bajo peso molecular, derivados de glicoles, por ejemplo poli(etilenglicol), poli(propilenglicol) y poli(butilenglicol). Los polioles adecuados que son trifuncionales e incluso de una funcionalidad superior, incluyen, por ejemplo, glicerol, pentaeritritol, neopentilglicol,

20.

trialquilolalcanos, por ejemplo trimetilolpropano, trietilolpropano, tributilolpropano y derivados oxialquilados en especial aquellos de bajo peso molecular, de dichos trialquilolalcanos, por ejemplo trimetilolpropano oxietilado y trimetilolpropano oxipropilado.

25.

Los gliceroles oxialquilados son también adecuados, por ejemplo derivados oxipropilados de glicerol, en especial aquellos de bajo peso molecular.

Pueden emplearse dioles que contienen grupos aromáticos, por ejemplo dioles de la siguiente estructura:

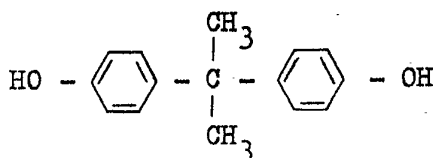
30.



en la que X es un enlace directo o un grupo divalente, por ejemplo $-\text{SO}_2-$, $-\text{O}-$ ó $-(\text{CH}_2)_n-$ o un derivado hidrocarbilo de los mismos, en donde n es un entero, con preferencia de 1 a 4.

Un diol preferido es el 2,2'-bis(p-hidroxifenil)propano que tiene la estructura:

5.



o un derivado oxialquilado del mismo, por ejemplo un derivado oxietilado u oxipropilado.

10.

Ejemplos de poliésteres adecuados, son los condensados de por lo menos un diol de la estructura $\text{HO} - \text{R} - \text{OH}$ con al menos un ácido dicarboxílico de la estructura $\text{HOOC} - \text{R} - \text{COOH}$ en donde R es, por ejemplo, una cadena alquilenó que puede ser igual o diferente en el diol y en el diácido. Ejemplos adecuados incluyen poli(adipato de etileno), poli(sebacato de etileno),

15.

poli(glutarato de etileno), poli(pimelato de etileno), poli(adipato de propileno), poli(sebacato de propileno), poli(glutarato de propileno) y poli(pimelato de propileno).

20.

Los poliésteres de funcionalidad superior a 2, que pueden ser mencionados en particular, incluyen un condensado de ácido adípico con glicerol y etilenglicol o propilenglicol, y un condensado de ácido adípico con trimetilolpropano y di(etilenglicol) o propilenglicol.

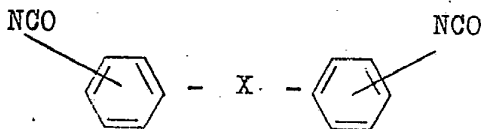
25.

El componente diisocianato del precursor de poliuretano puede ser, por ejemplo, un diisocianato alifático, un diisocianato aromático o un diisocianato cicloalifático, o puede contener en el diisocianato un grupo isocianato aromático y un grupo isocianato alifático, un grupo aromático y un gru-

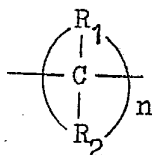
po cicloalifático o un grupo alifático o un grupo cicloalifático.

5. Como ejemplos de componentes diisocianato de los precursores de poliuretano, se mencionan: 4,4'-diciclohexilmetanodiisocianato, hexametilendiisocianato, 2,4-toluenodiisocianato, 2,6-toluenodiisocianato o una mezcla de dichos toluenodiisocianatos.

10. Cuando se desea que los artículos preparados por completamiento de la reacción de los precursores tenga una elevada resistencia al impacto y buenas propiedades flexionales, un diisocianato preferido consiste en uno que tiene la estructura:



15. en donde X es un grupo divalente. X puede ser, por ejemplo, un grupo que tiene la estructura:



20. en donde n es un número entero con preferencia de 1 a 3 y R₁ y R₂ se eligen entre átomos de hidrógeno y grupos hidrocarbilo, por ejemplo alquilo, tal como metilo. Un diisocianato preferido es el 4,4'-difenilmetanodiisocianato.

25. El poliéster etilénicamente insaturado puede derivarse, por ejemplo, por esterificación de un ácido dicarboxílico insaturado o mezcla de dichos ácidos con un glicol saturado o mezcla de tales glicoles, o por esterificación de un ácido dicarboxílico saturado o mezcla de dichos ácidos con un glicol

- insaturado o mezcla de dichos glicoles. Si se desea, puede utilizarse un ácido o ácidos insaturados en combinación o en lugar del ácido o ácidos saturados, y puede utilizarse un glicol o glicoles insaturados en combinación o en lugar del glicol o glicoles saturados. En lugar del correspondiente ácido dicarboxílico, se puede emplear un anhídrido. Ejemplos de poliésteres insaturados incluyen, por ejemplo, los formados por esterificación de ácidos maléico, fumárico o itacónico, o mezclas de los mismos, entre sí y/o con ácidos dicarboxílicos saturados, con, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol o butilenglicol, o mezclas de los mismos entre sí y/o con otros alcoholes dihidricos. Los poliésteres insaturados que pueden mencionarse en particular, son condensados de ácido isoftálico y ácido fumárico con propilenglicol, condensados de anhídrido maléico y anhídrido ftálico con propilenglicol y opcionalmente con dietilenglicol o ácido adípico, y condensados de propilenglicol con ácido fumárico o ácido maléico y opcionalmente también con anhídrido ftálico.

- Ejemplos de monómeros adecuados copolimerizables con los grupos etilenicamente insaturados del poliéster, incluyen los monómeros vinílicos, por ejemplo, ésteres vinílicos, compuestos vinílicos aromáticos y vinilnitrilos. Los ésteres vinílicos adecuados incluyen, por ejemplo, acetato de vinilo y ésteres de ácido acrílico que tienen la fórmula $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOR}_2$, en donde R_2 es un grupo alquilo, arilo, alcarilo, aralquilo o cicloalquilo. Por ejemplo, R_2 puede ser un grupo alquilo con 1 a 20, con preferencia con 1 a 10 átomos de carbono. Los ésteres vinílicos particulares que pueden ser mencionados, incluyen, por ejemplo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilatos de n- e iso-propilo y acrilatos de n-, iso- y tero-

butilo.

5. Otros ésteres vinílicos adecuados incluyen, por ejemplo, los ésteres de fórmula $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}_3)\text{COOR}_2$ en donde R_3 puede ser un grupo alquilo, arilo, alcarilo, aralquilo o cicloalquilo. En el éster de fórmula $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}_3)\text{COOR}_2$, R_2 y R_3 pueden ser iguales o diferentes. Los ésteres vinílicos particulares que pueden ser mencionados incluyen, por ejemplo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y metacrilato de n- e iso-propilo y metacrilato de n-, iso- y terc-butilo.

10. Los compuestos vinílicos aromáticos que pueden ser mencionados, incluyen, por ejemplo, estireno y derivados del mismo, por ejemplo, α -metilestireno, y viniltolueno.

15. Los vinilnitrilos adecuados incluyen, por ejemplo, acrilonitrilo y derivados del mismo, por ejemplo metacrilonitrilo.

Son también adecuados los monómeros vinílicos poli-funcionales, es decir, los monómeros que contienen dos o más grupos vinilo. Monómeros adecuados son, por ejemplo, dimetacrilato de glicol, divinilbenceno y ftalato de dialilo.

20. La proporción de monómero copolimerizable con el poliéster etilénicamente insaturado a poliéster etilénicamente insaturado en los precursores de resina de poliéster curada, puede ser, por ejemplo, del orden de 30 a 90 % en peso de por lo menos un poliéster etilénicamente insaturado a 70-10 % en peso de por lo menos un monómero copolimerizable con el mismo.

25. Más adecuadamente, dichos precursores comprenden de 50 a 70 % en peso de por lo menos un poliéster etilénicamente insaturado y de 50 a 30 % en peso de por lo menos un monómero copolimerizable con el mismo.

30. Las propiedades de los artículos preparados comple-

- tando la reacción de los precursores de poliuretano y precursores de la resina de poliéster curada, dependen de la proporción de los precursores respectivos en la mezcla a la partir de la cual se produce la lámina. Para obtener una buena combinación de propiedades, por ejemplo propiedades flexionales y resistencia al impacto, es preferible que la mezcla comprenda precursores de poliuretano y precursores de resina de poliéster curada, en una proporción del orden de 20:80 % a 80:20 % en peso, más preferiblemente del orden de 30:70 % a 70:30 % en peso y más preferiblemente del orden de 40:60 % a 60:40 % en peso.

- La proporción molar de grupos isocianato a grupos reactivos con isocianatos, en la mezcla de precursores, puede ser adecuadamente del orden de 0,8:1 a 1,2:1, si bien debe entenderse que pueden emplearse proporciones fuera de esta gama y, en particular, pueden utilizarse proporciones de grupos isocianato a grupos reactivos con isocianatos considerablemente inferiores a 0,8:1.

- La lámina producida mediante el proceso de esta invención puede incluir un material de carga particulado. Dichos materiales, que proporcionan refuerzo en el artículo producido completando la reacción de los precursores, incluyen, por ejemplo, talco, arena, dióxido de titanio, arcillas y carbonato cálcico. Pueden emplearse las cargas particuladas conocidas en la técnica por su empleo en las resinas de poliéster.

- Adecuadamente, el material de carga particulado puede añadirse a uno o más de los precursores de la mezcla, o a la mezcla de precursores, antes de cargarse esta última en la superficie soporte en movimiento. En general, la cantidad de material de carga particulado, empleado, será como mínimo del 5%

en peso y como máximo del 70 % en peso del peso total del material particulado y de la mezcla de precursores.

5. La lámina puede incluir también un material fibroso al objeto de proporcionar refuerzos en el artículo producido completando la reacción de la mezcla de precursores. En general, dicho artículo poseerá una resistencia al impacto mejorada y una resistencia a la flexión mejorada en comparación con un artículo que no contenga material fibroso. Los materiales fibrosos adecuados incluyen vidrio, por ejemplo en forma de esterilla, género, fibra cortada o fibra continua, asbestos, 10. carbón, o fibras de un material polimérico orgánico, por ejemplo nylon o poli(tereftalato de etileno). En general, la cantidad de material fibroso empleado será por lo menos del 5 % en peso y como máximo del 70 % en peso con respecto al peso total de material fibroso y mezcla de precursores. 15.

- En general, el material fibroso se añadirá a la mezcla de precursores una vez que esta última ha sido cargada en la superficie soporte. Al objeto de facilitar la distribución del material fibroso en la mezcla de precursores, el material 20. fibroso y la mezcla de precursores sobre la superficie soporte pueden amasarse, por ejemplo mediante rodillos amasadores. El material fibroso se debe añadir a la mezcla de precursores antes de que estos últimos hayan reaccionado en un grado tal que el material fibroso no pueda ya penetrar en la mezcla, 25. Un procedimiento preferido para incorporar material fibroso en la lámina de la presente invención, comprende las etapas de cargar una mezcla de precursores, como anteriormente se ha descrito, en dos superficies soporte en movimiento, poner en contacto el material fibroso con una u otra, o ambas, de las 30. mezclas de precursores sobre las superficies soporte, y poner

- conjuntamente las superficies soporte que transportan las mezclas de precursores de modo que la mezcla de precursores y el material fibroso quede emparedada entre las superficies soporte. El procedimiento antes citado es particularmente útil cuando las superficies soportes comprenden dos cintas o materiales de tipo película transportados por dos cintas. En este caso, es particularmente conveniente, con el fin de facilitar la distribución del material fibroso, someter las cintas a la acción de rodillos amasadores. Además, dicho procedimiento es particularmente conveniente cuando la lámina debe incluir tanto material particulado como material fibroso, puesto que puede ser difícil que el material fibroso penetre en una mezcla de precursores que contiene también material particulado ya que la mezcla final puede ser de alta viscosidad. En este caso, se recomienda particularmente el empleo de rodillos amasadores.
5. Cuando la lámina debe contener material fibroso y material particulado, la cantidad de material fibroso que puede utilizarse convenientemente en el caso, por ejemplo, de que se quiera obtener una buena humectación del material fibroso por la mezcla de precursores, dependerá, inter alia, de la cantidad de material particulado a utilizar. Así, para una proporción determinada de material fibroso, lo más difícil consiste en llegar a humectar satisfactoriamente el material fibroso con incremento en la proporción de material particulado y, de forma correspondiente, para una proporción dada de material particulado lo más difícil llega a ser el humectar satisfactoriamente el material fibroso cuanto mayor es la proporción de material fibroso.
10. Cuando la lámina debe contener tanto material particulado como material fibroso, es preferible utilizar hasta 60%,
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

5. con preferencia de 10 a 60 %, de material particulado, en peso con respecto al peso total de material particulado y mezcla de precursores, y hasta 50 % y más preferiblemente de 10 a 50 %, y aún más preferiblemente de 10 a 30 %, de material fibroso, en peso con respecto al peso total de material fibroso y mezcla de precursores.

10. En la producción de una lámina que contiene material fibroso, y especialmente cuando se produce una lámina que contiene tanto material fibroso como material particulado, es preferible calentar la mezcla de precursores sobre la superficie soporte con el fin de efectuar la cantidad deseada de reacción parcial de los precursores. Se ha encontrado que el calentamiento de los precursores posee el efecto de mejorar el grado en el cual el material fibroso de la lámina es humectado por los precursores, en comparación con una lámina producida mediante un proceso que no comprende el calentamiento. En consecuencia, las propiedades del artículo preparado completando la reacción de los precursores en la lámina, se mejorarán en general. El calentamiento de los precursores a una temperatura de por lo menos 40°C y con preferencia de por lo menos 50°C, es deseable aunque deben tomarse las debidas precauciones para asegurar que la cantidad de reacción de los precursores que se efectúa no sea tan grande que se produzca una lámina que no pueda ser capaz ya de ser ulteriormente conformada. En particular, cuando el compuesto polifuncional se hace reaccionar con el poliisocianato y con el poliéster etilénicamente insaturado, en donde el poliéster contiene grupos reactivos con isocianatos, para producir la lámina, deben tomarse las debidas precauciones para asegurar que se efectúe la copolimerización menor posible, si es que la hay, del monómero etilén-

15.

20.

25.

30.

camente insaturado con el poliéster etilénicamente insaturado, como resultado del calentamiento.

5. La lámina puede incluir otros aditivos, por ejemplo, antioxidantes, antiozonantes, estabilizadores contra rayos ultravioletas y pigmentos colorantes, los cuales pueden ser añadidos a la mezcla antes de que se cargue esta última a la superficie soporte. En particular, se prefiere que la lámina incluya un agente de desprendimiento, por ejemplo estearato de zinc, con el fin de que cuando la lámina se utilice en la producción de artículos moldeados, pueda facilitarse el desprendimiento de los artículos moldeados del molde.

10. La lámina producida en el procedimiento de la presente invención, puede producirse en forma de un laminado, con una capa de otro material polimérico conformable, o puede producirse en forma de un laminado en el cual la lámina está empaquetada entre dos capas de otro material polimérico, siendo las capas iguales o diferentes. Las capas de material polimérico pueden ser capas de un polímero termoplástico que pueda ser conformado, por ejemplo, por reblandecimiento o plastificación térmica de la capa o capas de polímero termoplástico.

15. El laminado puede formarse cargando una mezcla de precursores, como anteriormente se ha descrito, a una capa de material polimérico conformable que proporciona la superficie soporte. La capa de material polimérico conformable puede estar soportada, por ejemplo en una cinta, tal como en una cinta sinfín como ya se ha descrito anteriormente. La lámina en el laminado producido por el proceso de esta invención, puede incluir material particulado y/o materiales fibrosos, como ya se ha indicado anteriormente.

20. Los polímeros termoplásticos adecuados incluyen poli-

olefinas, por ejemplo polietileno y propileno, poli(haluros de vinilo) por ejemplo poli(cloruro de vinilo), un polímero de acrilonitrilo/butadieno/estireno y polímeros acrílicos, por ejemplo poli(acrilonitrilo) y poli(metacrilato de metilo).

5. La invención se describirá a continuación con ayuda de los siguientes Ejemplos.

En los Ejemplos 1 a 5, se utilizó el aparato mostrado en las Figuras 1 y 2 adjuntas.

10. La Figura 1 es una representación esquemática del aparato y la Figura 2 es una vista en perspectiva de una parte del aparato mostrado en la Figura 1.

El aparato comprende un recipiente de doble pared (1) de una capacidad de 18,92 litros construido de acero suave.

15. Entre las paredes, puede hacerse circular un fluido de calentamiento. El recipiente está equipado con un agitador, un calentador eléctrico, un termopar para medir las temperaturas, una puerta a través de la cual puede evacuarse el recipiente, un calibre para medir el vacío, puertas de entrada, a través de las cuales puede cargarse el recipiente con los reactantes

20. y a través de las cuales puede suministrarse gas inerte al recipiente, y una salida a través de la cual pueden extraerse los reactantes del recipiente. Un segundo recipiente (2) de

25. una capacidad de 4,73 litros está construido con una sola pared de acero suave y similarmente está equipado al igual que el recipiente (1) excepto que, además, está dotado con un termostato.

30. Una tubería de nylon (3) que tiene un diámetro exterior de 12,7 mm y un diámetro interior de 9,52 mm, conduce desde la puerta de salida del recipiente (1) a una bomba Savery (5) (Viking Engineering Co. Ltd.) que posee medios para ajustar la velocidad de flujo. Similarmente, una tubería de nylon

(4) conduce desde la puerta de salida del recipiente (2) a una segunda bomba Savery (6). Las tuberías de nylon están revestidas con espuma de poliuretano flexible.

5. Una tubería de nylon revestida (7) conduce a una válvula de tres pasos (8) y, desde aquí, por vía de una tubería de reciclo, de nylon, revestida (9) al recipiente (1) y, por vía de una tubería de nylon revestida (10), al cabezal mezclador (15).

10. Análogamente, una tubería de nylon revestida (11) conduce a una válvula de tres pasos (12) y, desde aquí, por vía de una tubería de reciclo, de nylon, revestida (13), al recipiente (2) y, por vía de una tubería de nylon revestida (14) a un cabezal mezclador (15).

15. Desde el cabezal mezclador (15) (Viking Type B, Viking Engineering Co. Ltd.), que está equipado con una camisa de calefacción, una tubería de nylon revestida (16) conduce a una boquilla (17), construida a base de tubo de cobre de 12,7 mm de diámetro interno. La boquilla (17) está sujeta a un bloque de aluminio (18) empotrándose en este último. El bloque (18) está dotado con un par de taladros y montado para ser transportado sobre un par de barras de acero (19, 20). El bloque (18) está unido a un cilindro de aire (Martonair Co. Ltd.) (no mostrado) adaptado para accionar reciprocamente el bloque (18) sobre las barras de acero (19, 20). Un par de micro-conmutadores (no mostrados) adaptados para contactar el bloque (18) controla el choque del bloque (18) sobre las barras de acero (19, 20).

20. La boquilla (17) está situada por encima de una placa de aluminio (21) que está inclinada en un ángulo de 45° con respecto a la horizontal. La placa (21) tiene un ancho de 0,9

30.

- metros en la dirección horizontal y una longitud de 20,32 cm con un ángulo de inclinación de 45°, y está cubierta por una lámina de poli(tereftalato de etileno) (22) (Melinex, Imperial Chemical Industries Limited). La lámina de Melinex (22) está
5. en contacto con otra lámina de Melinex (23) suministrada desde un rodillo (24) y situada sobre una cinta sinfín (25). La lámina (23) pasa a un rodillo (26). La cinta (25) tiene un espesor de 0,8 mm y una anchura de 0,9 m y está construida de caucho de silicona reforzado con cristal y descansa sobre una
10. mesa plana de 1,2 m de anchura (27). La cinta lleva unos rebordes elevados de 9,5 mm (28,29) en el borde de dicha cinta (25) y pasa alrededor de rodillos estriados de 0,3 m de diámetro (30, 31) situados a una distancia entre sí de 9 m. Por debajo de la tabla, la cinta (25) está soportada por tres rodillos
15. guía (32, 33, 34) de unos 100 mm de diámetro y contacta también con un dispositivo de guía de la cinta que comprende un par de rodillos de unos 100 mm de diámetro (35, 36) y un sensor (no mostrado) (suministrado por Mount Hope Machinery Ltd.) que está adaptado para guiar la cinta (25) sobre los rodillos
20. (30, 31). El rodillo (30) está accionado por un motor (37) y una unidad de engranajes que permite la variación de la velocidad (suministrado por Allspeeds Ltd.). Un mandril de 15,24 cm de diámetro (38) accionado por el motor y unidad de caja de engranaje, a través de una disposición de embrague deslizante, está adaptado para recibir, desde la cinta, la lámina producida por el método de la invención.
- 25.

En la realización del método de la invención, se cargan en el recipiente (1) el poliisocianato, el poliéster etilénicamente insaturado y el monómero etilénicamente insaturado.

30. Se agita el contenido del recipiente, se carga en este último

el catalizador de polimerización y el recipiente se evacua a una presión de 254 mm de mercurio manteniéndose a esta presión durante 15 minutos. El vacío del recipiente se libera entonces a la vez que se sangra nitrógeno en el recipiente, manteniéndose se el contenido de este último a una temperatura de 25°C.

5.

En el recipiente (2), se cargan el compuesto poli-funcional y el catalizador de uretano y el contenido de dicho recipiente se agita y calienta a una temperatura de 100°C y se evacua a una presión de 766 mm de mercurio, manteniéndose la presión en este valor durante 2 horas.

10.

A continuación, se sangra nitrógeno en el recipiente (2) y la temperatura se disminuye a 65°C. Con el fin de que las tuberías (4, 11), bomba (6) y válvula (12) puedan elevarse a la temperatura del contenido del recipiente (2), se pone en marcha la bomba (6) y se extrae el contenido del recipiente (2) por la tubería (4) y se hace recircular, durante 10 minutos, de nuevo al recipiente (2) por las tuberías (11) y (13) y válvula de tres pasos (12).

15.

El contenido de los recipientes (1) y (2) se bombea entonces al cabezal mezclador (15) en las proporciones deseadas. El cabezal mezclador (15) se calienta a una temperatura de 50°C. Desde el cabezal mezclador (15) se hacen pasar las corrientes, procedentes de los recipientes (1) y (2), y que ahora se encuentran totalmente mezcladas, a la boquilla (17) descargándose sobre la capa de lámina de Melinex (22) situada sobre la placa inclinada (21). El bloque (18) que aloja a la boquilla (17) se acciona reciprocamente sobre las barras de acero (19, 20) a la frecuencia deseada.

25.

Las corrientes mezcladas corren descendentemente por la lámina de Melinex (22) y van a parar sobre la lámina de

30.

Melinex (23) situada en la cinta (25). La cinta (25) y la lámina de Melinex (23) se mueven, a la velocidad deseada, en una dirección tal que el extremo de la lámina de Melinex (22) arrastra a la lámina de Melinex (23).

5. Las corrientes mezcladas se esparcen sobre la lámina de Melinex (23) situada en la cinta (25) y, durante el transporte a lo largo de la cinta, reaccionan el poliisocianato, el compuesto polifuncional y el poliéster etilénicamente insaturado, para producir una lámina plegable, flexible y no pegajosa, siendo separada la lámina de la hoja de Melinex (23), al final de la cinta (25) y siendo enrollada sobre el mandril (38):

EJEMPLO 1

15. Se produce una lámina flexible y plegable a partir de 60 % en peso de precursores de poliuretano y 40 % en peso de precursores de resina de poliéster curada, mediante el método descrito anteriormente, utilizando 13,28 kg de 4:4'-difenilmetanodisocianato como poliisocianato (previamente calentado a una temperatura de 40-45°C), 9,9 kg de un poliéster etilénicamente insaturado que tiene un índice hidroxilo de 40,3 mg KOH g⁻¹ y un índice de acidez de 4,5 mg KOH g⁻¹ y formado por la condensación de propilenglicol, ácido fumárico y ácido isoftálico (relación molar ácido fumárico:ácido isoftálico, 3:1), 6,2 kg de estireno como monómero etilénicamente insaturado, 200 g de peróxido de terc-butilo como catalizador de polimerización, 200 g de dilaurato de dibutilestano como catalizador uretánico y, como compuesto polifuncional, una mezcla de 1,6 kg de bisfenol A oxipropilado que tiene un índice de hidroxilo de 333 mg KOH g⁻¹ y 9,12 kg de un poliéster-poliol que tiene un índice de acidez de 1 mg KOH g⁻¹ y un índice hi-
- 20.
- 25.
- 30.

droxilo de $545 \text{ mg KOH g}^{-1}$ y formado por la condensación de ácido adípico, glicerol y dietilenglicol en una proporción molar de 3:1,23:6,7.

5. El contenido del recipiente (1) se bombea a una velocidad de $2,28 \text{ kg min}^{-1}$ y el contenido del recipiente (2) a una velocidad de $0,83 \text{ kg min}^{-1}$, siendo accionado reciprocamente el bloque (18) a una frecuencia de 15 ciclos/minuto, es decir, se realizan 30 oscilaciones separadas del bloque, y la cinta (25) se acciona a una velocidad de $1,2 \text{ m/min}$.

10. La lámina resultante, de $4,7 \text{ mm}$ de espesor y $0,9 \text{ m}$ de ancho, es flexible y puede moldearse a mano envolviéndola en un molde.

15. Para curar totalmente la lámina flexible, se presan muestras de $30,48 \times 30,48 \text{ cm}$ de la lámina en un molde de $4,7 \text{ mm}$ de profundidad y se calienta a una temperatura de 130°C durante $2\frac{1}{2}$ horas, en una prensa hidráulica. A continuación, la lámina, que se encontraba rígida, se separó del molde.

La lámina rígida tenía las siguientes propiedades:

20.	Temperatura de termodistorsión	104°C
	Resistencia a la flexión	1285 kg cm^{-2}
	Módulo de flexión	$30.970 \text{ kg cm}^{-2}$
	Resistencia al impacto Charpy	Con entalladura $6,6 \text{ kg cm cm}^{-2}$
25.		Sin entalladura $24,6 \text{ kg cm cm}^{-2}$

La temperatura de termodistorsión fué medida siguiendo el procedimiento de ASTM D648/56 ($4,62 \text{ kg/cm}^2$).

30. El módulo y resistencia a la flexión se midieron en un tensómetro Hounsfield a una velocidad de carga de 1 \% /min utilizando muestras conformadas de dimensiones $76,2 \times 12,7 \times$

4,7 mm y una cuerda de 50,8 mm.

Las resistencias al impacto se midieron en una máquina de impactos Hounsfield sobre muestras no entalladas de dimensiones 50,8 x 6,35 x 4,7 mm.

5. Las resistencias al impacto con entalladura se midieron sobre muestras conformadas similares que tenían una muestra de 3,17 mm de profundidad en el lado de 50,8 x 6,35 mm, siendo el radio de la entalladura de 0,254 mm.

EJEMPLO 2

10. Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1 para producir una lámina flexible y plegable a partir de 40 % en peso de precursores de poliuretano y 60 % en peso de precursores de resina de poliéster curada, excepto que en el recipiente (1) se cargan el poliéster etilénicamente insaturado, estireno, bisfenol A oxipropilado y catalizador uretánico mientras que en el recipiente (2) se cargan el poliisocianato y el catalizador de polimerización, omitiéndose el poliéster-poliol, siendo el catalizador uretánico octoato estannoso, el catalizador de polimerización perbenzoato de terc-butilo y el poliisocianato un poliisocianato que tiene una funcionalidad isocianato de 2,7 a 2,8 y conteniendo 4:4'-difenilmetanodiisocianato (Suprasec DN, Imperial Chemical Industries Limited).

20. Las cantidades de componentes utilizados, son las siguientes:

25.	Poliéster etilénicamente insaturado	7,44 kg
	Estireno	4,56 kg
	Poliisocianato	3,04 kg
	Bisfenol-A oxipropilado	4,96 kg
	Octoato estannoso	100 g.
30.	Perbenzoato de terc-butilo	100 g.

Las velocidades de bombeo fueron: recipiente (1) 1,145 kg/min y recipiente (2) 0,21 kg/min siendo la velocidad de transporte de la cinta (25) de 0,6 m/min.

5. La lámina resultante, flexible y plegable, de 3,17 mm de espesor y 0,9 m de ancho, fué moldeada por compresión a 125°C, durante 15 minutos, en la configuración de una bandeja que tenía una base de dimensiones 30,48 x 30,48 cm y paredes de 25,4 mm de altura.

EJEMPLO 3

10. Se sigue el procedimiento del Ejemplo 2 para producir una lámina flexible y plegable de 3,17 mm de espesor, y de 0,45 m de ancho, a partir de 40 % en peso de precursores de poliuretano y 60 % en peso de precursores de resina de poliéster curada utilizando, en el recipiente (1):

15.

Poliéster etilénicamente insaturado	1,30 kg
Estireno	0,8 kg
Octoato estannoso	20 g
Poliéster-poliol empleado en el Ejemplo 1 (en lugar del bisfenol-A oxipropilado)	0,875 kg

20. y en el recipiente (2)

Poliisocianato (como el usado en el Ejemplo 2)	0,525 kg
Peróxido de tero-butilo (en lugar del perbenzoato de tero-butilo)	20 g

25. Las velocidades de bombeo fueron: recipiente (1) 0,82 kg/min y recipiente (2) 0,15 kg/min, siendo la distancia entre los rebordes (28, 29) de 0,45 m, teniendo dichos rebordes una profundidad de 3,17 mm y accionándose la cinta (25) a una velocidad de 0,6 m/min.

30. Una muestra de la lámina fué moldeada por compresión a 125°C, durante 15 minutos, para producir un artículo rígido

cupulado que tenía un diámetro de 15,4 cm en la base de la cúpula y una altura de 15,24 cm desde la base al vértice de la cúpula.

EJEMPLO 4

5. Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1 para producir una lámina flexible y plegable de 3,17 mm de espesor y 0,45 m de ancho, a partir de 50 % en peso de precursores de poliuretano y 50 % en peso de precursores de resina de poliéster curada, utilizando las siguientes cantidades de componentes y velocidades de bombeo.

10.	Poliéster etilénicamente insaturado	1,3 kg
	Estireno	0,8 kg
	4:4'-difenilmetanodisocianato	1,18 kg
	Poliéster-poliol	0,78 kg
15.	Bisfenol-A oxipropilado	0,138 kg
	Peróxido de terc-butilo	20 g
	Dilaurato de dibutilestano	20 g
	Velocidades de bombeo, recipiente (1)	0,80 kg/min ⁻¹
	recipiente (2)	0,227 kg/min ⁻¹

20. La cinta (25) fué accionada a 0,6 m/min, estando separados los rebordes (28, 29) en una distancia de 0,45 m y teniendo dichos rebordes una profundidad de 3,17 mm.

La lámina separada de la cinta era flexible y plegable y pudo estirarse fácilmente y moldearse en distintas formas.

25. Una muestra de la lámina fué moldeada y curada para producir una bandeja, siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2.

EJEMPLO 5

30. Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1 para producir una lámina flexible y plegable de 3,17 mm de espesor y 0,45 m

de ancho, a partir de 40 % en peso de precursores de poliuretano y 60 % en peso de precursores de resina de poliéster curada, utilizando las siguientes cantidades de componentes y velocidades de bombeo.

5.	Poliéster etilénicamente insaturado	2,6 kg
	Estireno	1,6 kg
	4;4'-difenilmetanodisocianato	1,61 kg
	Poliéster-poliol	1,06 kg
	Bisfenol-A oxipropilado	0,176 kg
10.	Peróxido de terc-butilo	30 g
	Dilaurato de dibutilestano	60 g
	Velocidades de bombeo, recipiente (1)	0,90 kg/min ⁻¹
	recipiente (2)	0,198 kg/min ⁻¹

La cinta (25) fué accionada a 0,6 m/min, estando separados los rebordes (28, 29) en una distancia de 0,45 m y teniendo dichos rebordes una profundidad de 3,17 mm.

La lámina separada de la cinta era flexible y plegable y pudo estirarse y moldearse fácilmente en distintas configuraciones.

20. Una muestra de la lámina fué moldeada a una bandeja, tras lo cual se curó siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2.

En los siguientes Ejemplos, Ejemplos 6 a 9, se utilizó el aparato mostrado en las Figuras 3 y 4, siendo la Figura 3 una representación esquemática del aparato y la Figura 4 una vista en perspectiva del aparato mostrado en la Figura 3.

25. El aparato de las Figuras 3 y 4 incluye los recipientes y sistema de bombeo mostrados en la Figura 1 como partes (1) a (16) si bien estas partes no se muestran en las Figuras 3 y 4. En el aparato de las Figuras 3 y 4, el mezclador (15) mostrado en la Figura 1 es un Kenics Static Mixer y la boquilla

30.

(17) de las figuras 1 y 2 se ha reemplazado por un par de boquillas (39) y (40) que proceden del mezclador (15) por vía de la tubería de nylon revestida (16).

5. El aparato mostrado en las Figuras 3 y 4, comprende un par de rodillos (24, 42) cada uno de los cuales lleva una lámina de polietileno de 1 metro de ancho (23, 43), estando situadas las boquillas (39, 40) sobre las láminas (23, 43), respectivamente. Por encima de la lámina (23) está situada otra boquilla (41) a través de la cual puede distribuirse fibra cortada. Las boquillas (39, 40, 41) son fijas. Por encima y a través de las láminas (23, 43), están situadas unas cuchillas rascadoras (44, 45) respectivamente. La altura de las cuchillas rascadoras, por encima de las láminas, es ajustable.

10. La lámina (43) pasa alrededor de los rodillos (46, 47) y las láminas (23, 43) pasan conjuntamente entre y alrededor de los rodillos (49, 50, 52), siendo ajustable el hueco existente entre los rodillos (49, 50, 52). Los rodillos esparcidos (48, 51, 53) están en contacto con las láminas (23, 43).

15. El aparato mostrado en las Figuras 3 y 4 incluye rodillos estriados de 0,3 m de diámetro (30, 31) que llevan una cinta de caucho de silicona, reforzado con fibra de vidrio, de 0,9 m de ancho, (25), un dispositivo de guía de la cinta (35, 36), rodillos (32, 33, 34), un mandril (38) y un dispositivo motor y unidad de caja de engranajes (37) como anteriormente se ha descrito con referencia a las Figuras 1 y 2, excepto que la cinta no lleva rebordes o salientes en sus bordes.

20. El aparato de las Figuras 3 y 4 incluye también una segunda cinta de caucho de silicona (56), transportada por rodillos estriados de 0,3 m de diámetro (57, 58), dispositivo de guía de la cinta (59, 60), rodillos guía (61, 62, 63) y un dis-

30.

positivo motor y unidad de caja de engranajes (64).

5. El aparato de las Figuras 3 y 4 incluye una pluralidad de platinas (54, 55) situadas por encima y por debajo y en contacto con la cinta (25) y con la cinta (56) pudiéndose pasar a través de las mismas fluidos de calentamiento y enfriamiento, si así se desea.

10. En la realización del método de los Ejemplos 6 a 9, se cargan, en el recipiente (1), el poliéster etilénicamente insaturado, el monómero etilénicamente insaturado, el compuesto polifuncional, el inhibidor de la polimerización, el pigmento, la carga particulada, y el agente de desprendimiento, se agita y se calienta a 40°C, evacuándose para eliminar aire de la mezcla. En el recipiente (2) se cargan el poliisocianato y el catalizador de polimerización y, de modo análogo, se agita, se calienta y se evacua.

15. El contenido de los recipientes (1) y (2) se hace circular y se bombea al mezclador (15) como anteriormente se ha descrito con referencia a las Figuras 1 y 2, a las velocidades deseadas, y las corrientes mezcladas se distribuyen desde las boquillas (39, 40) respectivamente. Desde la boquilla (43) se distribuye fibra de vidrio cortada sobre la lámina (23) y se ajusta la altura de las cuchillas rascadoras (43, 44) para dar el espesor deseado de la mezcla sobre las láminas (23, 43).

25. Las láminas (23, 43) y la cinta (25) se accionan a la velocidad deseada y entre las láminas (23, 43) se forma un emparedado de la mezcla de resina, fibra y carga. Las láminas se pasan entonces alrededor de rodillos (49, 50, 52) y la mezcla, emparedada entre las láminas, se esparce mediante los rodillos esparcidores (48, 51, 53). Las láminas (23, 43) son

30.

entonces transportadas por la cinta (25) y la cinta (56) entre las platinas (54, 55) y las platinas son respectivamente calentadas con vapor de agua y enfriadas con agua durante el paso de las láminas de modo que las láminas (23, 43) y la mezcla entre las láminas se calientan a 70°C durante 6 metros de su paso entre las platinas y, a continuación, se enfrían de modo que los últimos 1,2 m de su paso entre las platinas, las láminas y la mezcla se enfrían a 20°C. A continuación, la lámina flexible y plegable, no pegajosa, emparedada entre las láminas (23, 43) se enrolla sobre el mandril (38) y se almacena hasta el momento de emplearse en la producción de artículos moldeados.

En la producción de artículos moldeados, las láminas de polieteno (23, 43) fueron separadas de la lámina flexible y plegable y esta última lámina no pegajosa se moldea y calienta para producir un artículo conformado rígido.

EJEMPLO 6

Se produce una lámina flexible y plegable no pegajosa a partir de 36 % en peso de precursores de poliuretano y 64 % en peso de precursores de resina de poliéster curada, que comprenden los siguientes componentes:

	Poliéster etilénicamente insaturado (como el usado en el Ejemplo 1)	21,62 kg
	Monómero etilénicamente insaturado, estireno	13,22 kg
25.	Compuesto polifuncional, bisfenol-A oxipropilado (como el usado en el Ejemplo 1)	11,89 kg
	Inhibidor, mezcla 2:1 en peso de trietilenglicol e hidroquinona	0,161 kg
	Pigmento, Scott Bader and Co. Ltd. amarillo 199	1,34 kg
30.	Carga, carbonato cálcico Millicarb	75 kg

Agente de desprendimiento, estearato de zinc 1,93 kg

Poliisocianato (como el usado en el Ejemplo 2) 7,5 kg

Catalizador de polimerización, peroctoato de terc-butilo 0,586 kg

Fibra de vidrio, cortada, Tipo Silenka 871S

5. Velocidad de bombeo, recipiente (1) $3,5 \text{ kg/min}^{-1}$
recipiente (2) $0,181 \text{ kg/min}^{-1}$

La velocidad de transporte de las láminas (23, 43) y de las cintas (25, 56) es de $1,2 \text{ m/min}$. El espesor de la mezcla emparedada entre las láminas (23, 43) es de $2,03 \text{ mm}$.

10. En la lámina flexible y plegable, no pegajosa, de $0,9 \text{ m}$ de ancho, había 777 g de fibra de vidrio por metro cuadrado de lámina (20 % de fibra de vidrio en peso de la lámina).

La lámina flexible y plegable no pegajosa pudo estirarse fácilmente y moldearse en distintas formas.

15. Se moldeó por compresión una pila de 10 muestras cuadradas de $27,94 \text{ mm}$, obtenidas a partir de la lámina, y se sometió a calentamiento a 125°C , durante 5 minutos, a una presión de $10,5 \text{ kg/cm}^2$, para producir una silla que tenía un respaldo y cuatro patas cónicas.

20. Una muestra de la lámina flexible y plegable producida como anteriormente se ha descrito, fué dividida en dos capas de aproximadamente idéntico espesor. La fibra de vidrio de ambas capas aparecía como humectada por la resina ya que exigía poca o ninguna fibra blanca no humectada visible en la resina.

25. En contraste, una lámina flexible y plegable producida por el procedimiento antes descrito, excepto que las láminas (23, 43) y la mezcla existente entre las mismas, no se

calentaron durante el paso entre las platinas (54, 55), comprendía una proporción significativa de fibra que no había sido humectada por la resina y que era blanca y fácilmente visible en la lámina.

5.

EJEMPLO 7

Se produjo una lámina flexible, plegable, no pegajosa, a partir de 35 % en peso de precursores de poliuretano y 65 % en peso de precursores de resina de poliéster curada, que comprendía los siguientes componentes:

10.

Poliéster etilénicamente insaturado
(como el usado en el Ejemplo 1) 3,76 kg

Monómero etilénicamente insaturado,
estireno 2,33 kg

Compuesto polifuncional, bisfenol-A
oxipropilado (como el usado en el
Ejemplo 1) 2,08 kg

15.

Pigmento, Scott Bader and Co. Ltd.
pigmento rojo 0,22 kg

Carga, carbonato cálcico Omya 10,1 kg

Agente de desprendimiento, estearato
de zinc 0,4 kg

Poliisocianato (como el usado en el
Ejemplo 2) 1,14 kg

20.

Catalizador de polimerización, per-
benzoato de terc-butilo 0,089 kg

Fibra de vidrio, cortada, Tipo FGRE 11
(Fibre Glass Ltd.)

Velocidad de bombeo, recipiente (1) 1,51 kg/min⁻¹

recipiente (2) 0,083 kg/min⁻¹

25.

La velocidad de transporte de las láminas (23, 43) y de la cinta (25) era de 0,6 m/min. El espesor de la mezcla emparedada entre las láminas (23, 43) era de 2,03 mm.

En la lámina flexible, plegable, no pegajosa, de 0,6 m de ancho, resultante, existía un 20 % de fibra de vidrio en peso de la lámina.

30.

La lámina flexible y plegable, no pegajosa, resultante, pudo fácilmente ser estirada y moldeada en diferentes formas.

5. Una muestra de la lámina fué moldeada por compresión y calentada a 135°C durante 10 minutos, bajo una presión de 10,5 kg/cm² para producir una caja rígida que tenía una base cuadrada de 45,7 cm y paredes de 45,7 cm de altura.

EJEMPLO 8

10. Se produjo una lámina flexible, plegable, no pegajosa, a partir de los componentes descritos en el Ejemplo 7, excepto que la lámina resultante contenía 32 % de vidrio, con respecto al peso de la lámina.

15. Una muestra de la lámina fué moldeada por compresión y calentada a 135°C, durante 10 minutos, bajo una presión de 10,5 kg/cm² para producir un cilindro rígido que tenía un diámetro de taladro de 45,72 cm y una longitud de 45,72 cm, estando cerrado uno de los extremos del cilindro.

EJEMPLO 9

20. Se produjo una lámina flexible, plegable, no pegajosa, a partir de los componentes descritos en el Ejemplo 7, excepto que la carga de carbonato cálcico consistía en Microdol Xtra, la fibra de vidrio utilizada consistía en un par de esterillas de fibra de vidrio (SuprEmat, Fibre Glass Ltd.), que se alimentaron entre las láminas (23, 43), conteniendo la lámina resultante 20 % de fibra de vidrio, con respecto al peso de la lámina.

25. Una muestra de la lámina fué moldeada por compresión a 125°C, durante 15 minutos, bajo una presión de 10,5 kg/cm², para producir una caja rígida tal y como se ha descrito en el Ejemplo 7.

30.

En los siguientes ejemplos, Ejemplos 10 a 12, se siguió el procedimiento descrito anteriormente para los Ejemplos 6 a 9, para producir laminados moldeables de una capa de un material polimérico y una lámina flexible, plegable y no pegajosa producida a partir de una mezcla de los precursores de un poliuretano y los precursores de una resina de poliéster curada, excepto que, cuando el laminado comprendía una capa de material polimérico, se reemplazó la lámina de polietileno inferior (23) por la capa de material polimérico, y cuando el laminado comprendía dos capas de material polimérico, se reemplazaron ambas capas de polietileno (23, 43) por capas de material polimérico.

EJEMPLO 10

Un laminado que comprendía un par de láminas de material polimérico y, emparedada entre las láminas, una lámina plegable, flexible, no pegajosa, preparada a partir de una mezcla de los precursores de un poliuretano y los precursores de una resina de poliéster curada, se produjo a partir de los componentes descritos en el Ejemplo 6, excepto que ambas láminas de polietileno (23, 43) fueron reemplazadas por láminas de 0,254 mm de espesor de una mezcla de poli(cloruro de vinilo)/ABS (Vulkide 05 Imperial Chemical Industries Limited).

El laminado resultante era fácilmente moldeable a diversas formas.

Una muestra del laminado fué conformada en vacío a una temperatura de 125°C y mantenida en el molde del conformador en vacío, para producir una bandeja que tenía una base de 45,72 x 30,48 cm y paredes de 10,16 cm inclinadas en un ángulo de 45° con respecto a la base.

EJEMPLO 11

5. Se siguió el procedimiento del Ejemplo 10, excepto que en lugar de las láminas de mezcla de poli(cloruro de vinilo)/ABS, se utilizaron dos láminas acrílicas de 0,0762 mm de espesor (Korad, Lennig Chemicals).

El laminado resultante era fácilmente moldeable a diversas formas.

10. Una muestra del laminado fué conformada en vacío (siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 10) a una temperatura de 125°C, durante 5 minutos, para producir una bandeja.

EJEMPLO 12

15. Se siguió el procedimiento del Ejemplo 10, excepto que de las dos láminas de politeno (23, 43) solamente se reemplazó la lámina inferior de politeno (23) y en lugar de la mezcla de poli(cloruro de vinilo)/ABS se utilizó una lámina de 0,3048 mm de espesor de poli(cloruro de vinilo) plastificado (Novan 712 Imperial Chemical Industries Ltd.).

20. El laminado resultante, después de la separación de la lámina de politeno, fué conformado en vacío siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 10, estando en contacto la lámina de poli(cloruro de vinilo) plastificado con el molde del conformador en vacío.

N O T A

25. Describa suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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

30.

Inglaterra con el No. 57.478/71 de 10 de Diciembre de 1.971, 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 CONTINUO PARA LA PRODUCCION DE ARTICULOS CONFORMADOS DE MATERIAL POLIMERICO, CONFORMABLES POSTERIORMENTE; caracterizándose por lo siguiente:

1a.- Procedimiento continuo para la producción de artículos conformados de material polimérico, conformables posteriormente, caracterizado porque comprende cargar en una superficie soporte en movimiento, una mezcla fluida de precursores de material polimérico, que comprende:

a) de 5 a 95 % en peso de los precursores de un poliuretano que comprenden como mínimo un compuesto polifuncional que contiene al menos dos grupos reactivos con grupos isocianato y como mínimo un poliisocianato, y

b) de 95 a 5 % en peso de los precursores de una resina de poliéster curada que comprende como mínimo un poliéster etilénicamente insaturado y como mínimo un monómero etilénicamente insaturado copolimerizable con el mismo; y hacer ó permitir que la mezcla de precursores, cuando está en contacto con la superficie soporte, reaccione en un grado tal que se produzca un artículo conformado manejable capaz de ser posteriormente conformado.

2a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la superficie soporte es una cinta.

3a.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el artículo conformado, capaz de ser posteriormente conformado, es una lámina.

4a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los precursores de poliuretano están prácticamente libres de insaturación etilénica.

5 5a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en los precursores de la resina de poliéster curada, las moléculas de poliéster etilénicamente insaturado contienen por lo menos dos grupos reactivos con grupos isocianato.

10 6a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los precursores de poliuretano reaccionan sustancialmente entre sí y con el poliéster etilénicamente insaturado, cuando el citado poliéster contiene grupos reactivos con isocianatos, y el poliéster etilénicamente insaturado y el monómero etilénicamente insaturado permanecen prácticamente sin copolimerizar.

15 7a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la mezcla de precursores, sobre la superficie soporte, se calienta para hacer reaccionar la mezcla de precursores.

20 8a.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la mezcla de precursores, sobre la superficie soporte, se calienta a una temperatura de por lo menos 50° C.

25 9a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la mezcla de precursores, sobre la superficie soporte, contiene un material particulado.

30 10a.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la mezcla de precursores, sobre la super-

ficie soporte, contiene hasta 70 % de un material particulado en peso con respecto al peso total de material particulado y mezcla de precursores.

5 11ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la mezcla de precursores, sobre la superficie soporte, contiene un material fibroso.

10 12ª.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque la mezcla de precursores, sobre la superficie soporte, contiene hasta 70 % de material fibroso en peso, con respecto al peso total del material fibroso y mezcla de precursores.

15 13ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la mezcla de precursores, sobre la superficie soporte, contiene hasta 60 % de material particulado, en peso, con respecto al peso total del material particulado y mezcla de precursores, y hasta 50 % de material fibroso, en peso, con respecto al peso total del material fibroso y mezcla de precursores.

20 14ª.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque la mezcla de precursores, sobre la superficie soporte, contiene de 10 a 60 % de material particulado, en peso, con respecto al peso total del material particulado y mezcla de precursores, y de 10 a 50 % en peso de material fibroso, con respecto al peso total del material fibroso y mezcla de precursores.

25 15ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, caracterizado porque el material fibroso es fibra de vidrio.

30 16ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-

dicaciones 11 a 15, caracterizado porque comprende cargar una mezcla de precursores, como anteriormente se ha descrito en las reivindicaciones 1 a 15, conteniendo opcionalmente material particulado, sobre dos superficies soporte; poner en con-
5 tacto el material fibroso con una ú otra, ó ambas, de las mezclas de precursores sobre las citadas superficies soporte; y llevar conjuntamente las superficies soporte que transportan dichas mezclas, para emparedar la mezcla de precursores, que contiene opcionalmente material particulado, y el material fi-
10 broso entre las superficies soporte.

17ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la mezcla de precursores comprende de 30 a 70 % en peso de los precursores de un poliuretano y de 70 a 30 % en peso de los precursores de una resina de poliéster curada.
15

18ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el artículo conformado, capaz de ser ulteriormente conformado, se encuentra en forma de un laminado con una capa de un material polimérico conformable.
20

19ª.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque el artículo conformado, capaz de ser ulteriormente conformado, se encuentra en forma de un laminado emparedado entre dos capas de un material polimérico conformable.
25

20ª.- Procedimiento continuo para la producción de artículos conformados de material polimérico, conformables posteriormente, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

5

Esta Memoria consta de 44 hojas escritas a máquina por una sola cara.

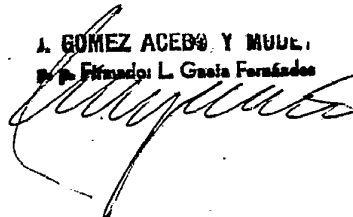
14 ENE. 1976

Madrid

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD.

J. GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ

Firmado: L. García Fernández



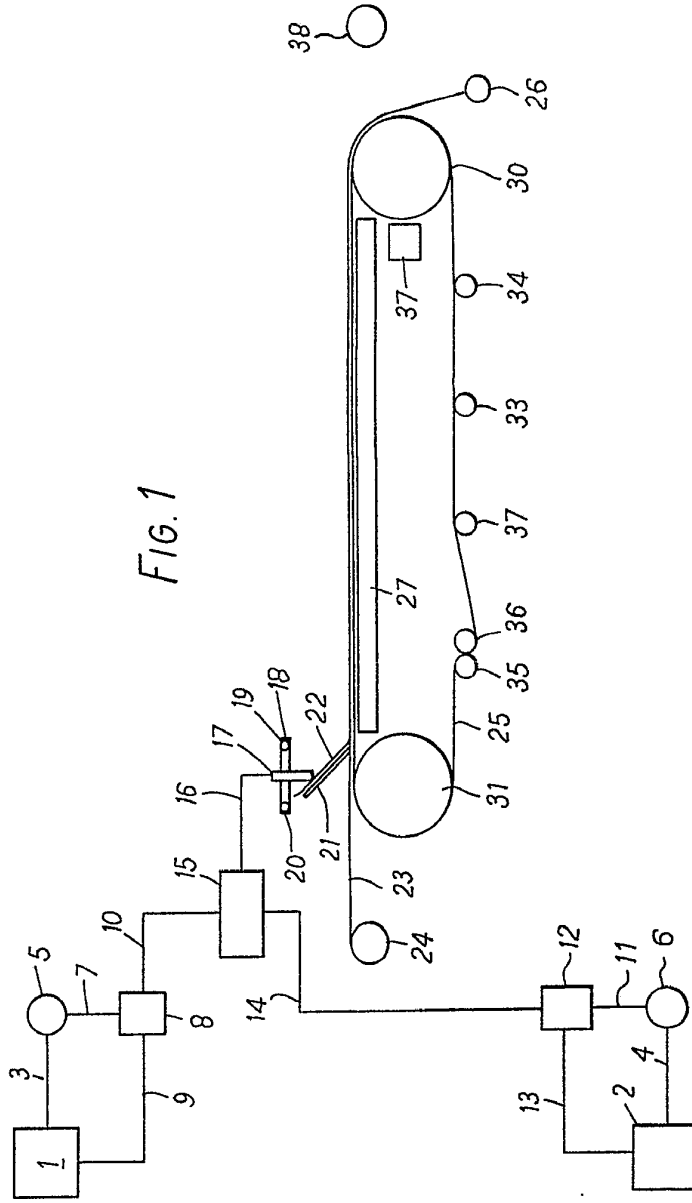


FIG. 1

ESCALA
VARIABLE

Patented in U.S.A. 1973

L. GONZALEZ Y PARRA
INGENIERO QUIMICO

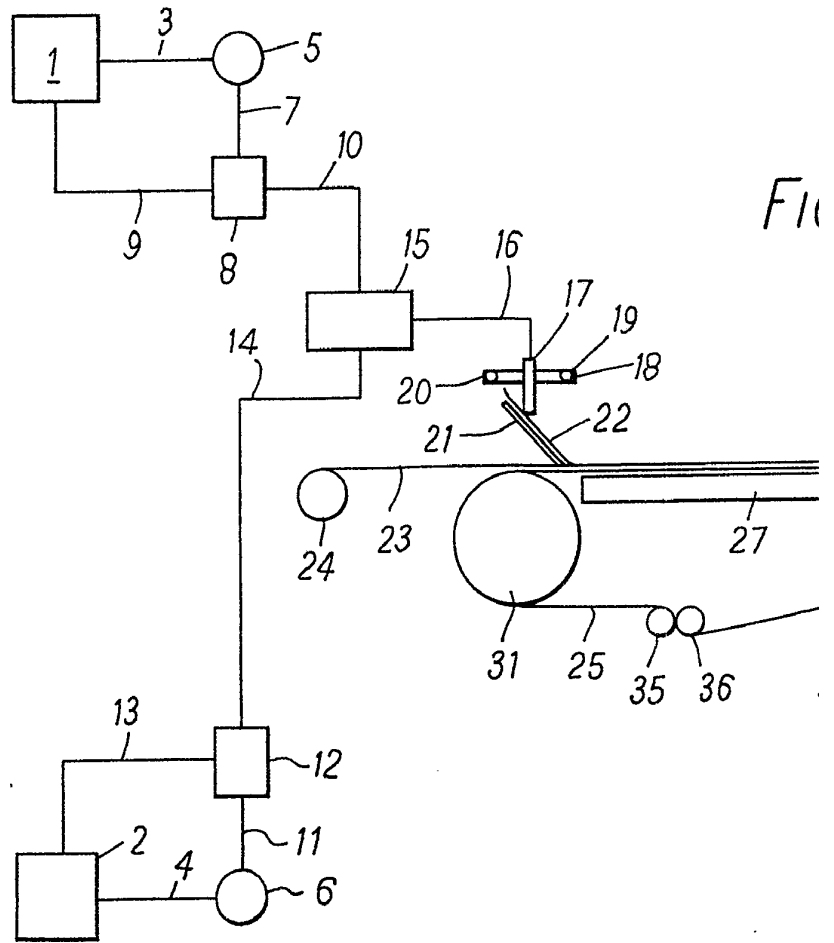
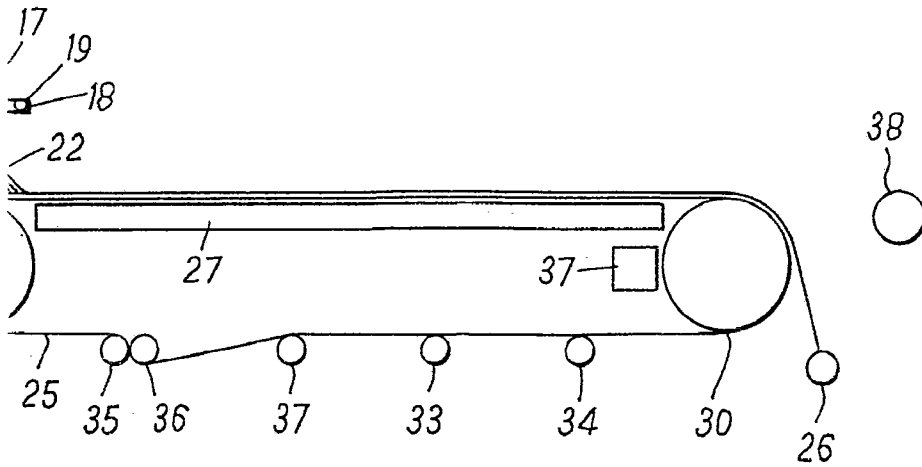


FIG.

FIG. 1



ESCALA
VARIABLE

Madrid - 5. 4. 1973

L. COMESA
E. B. FERRER

Comesa

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES
LIMITED.

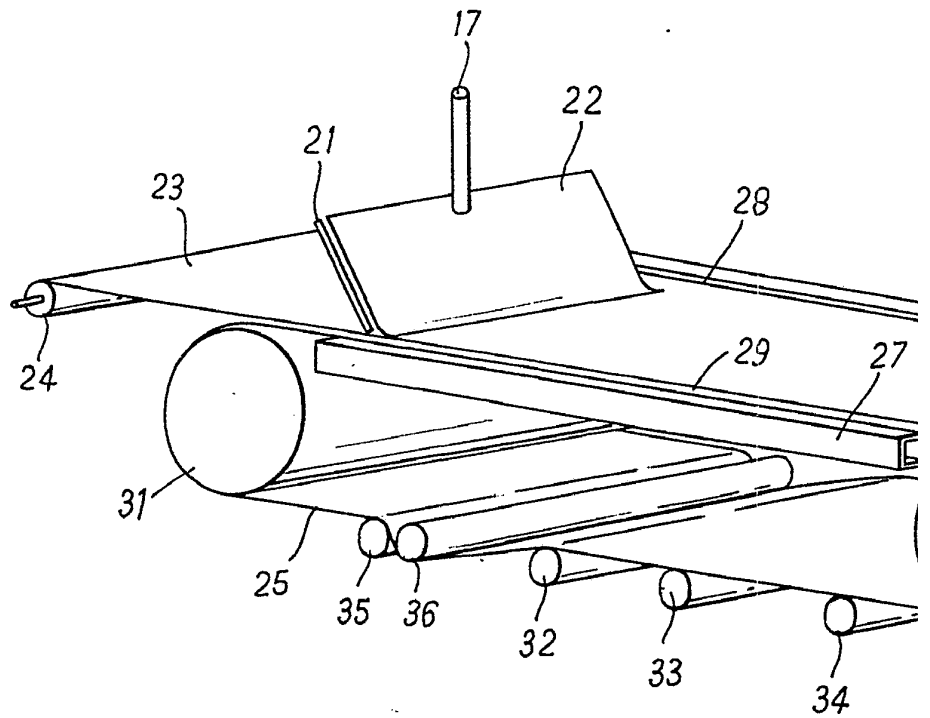
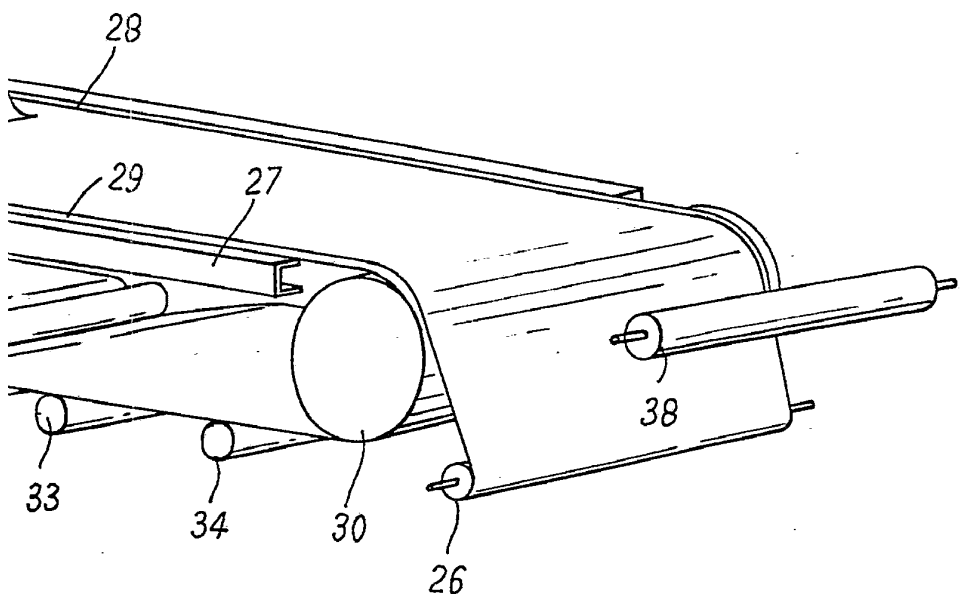


FIG. 2



ESCALA
REDUCIDA

5 ABR. 1973

Madrid

[Handwritten signature]

FIG. 3

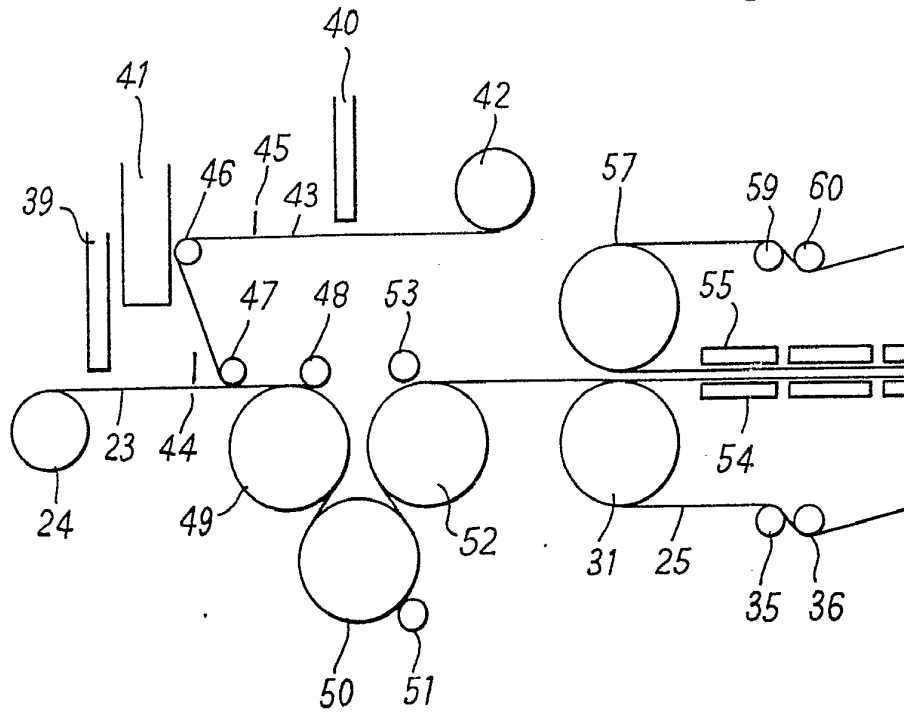
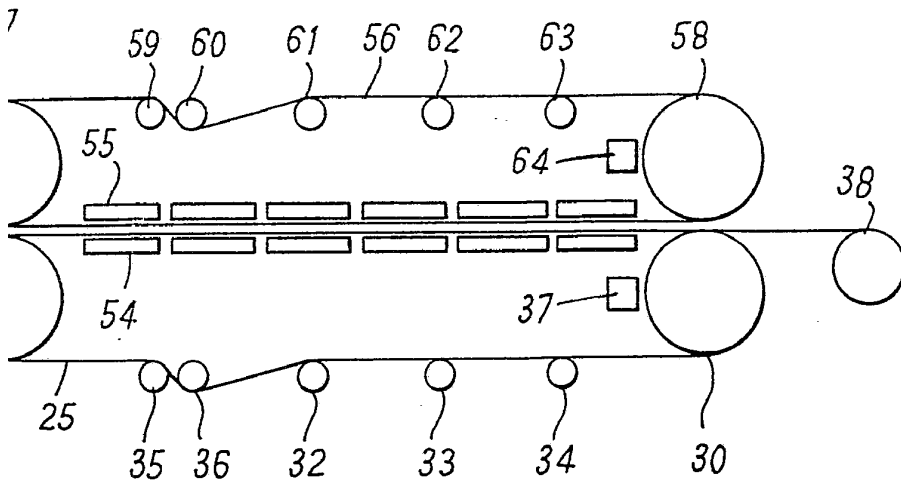


FIG. 3

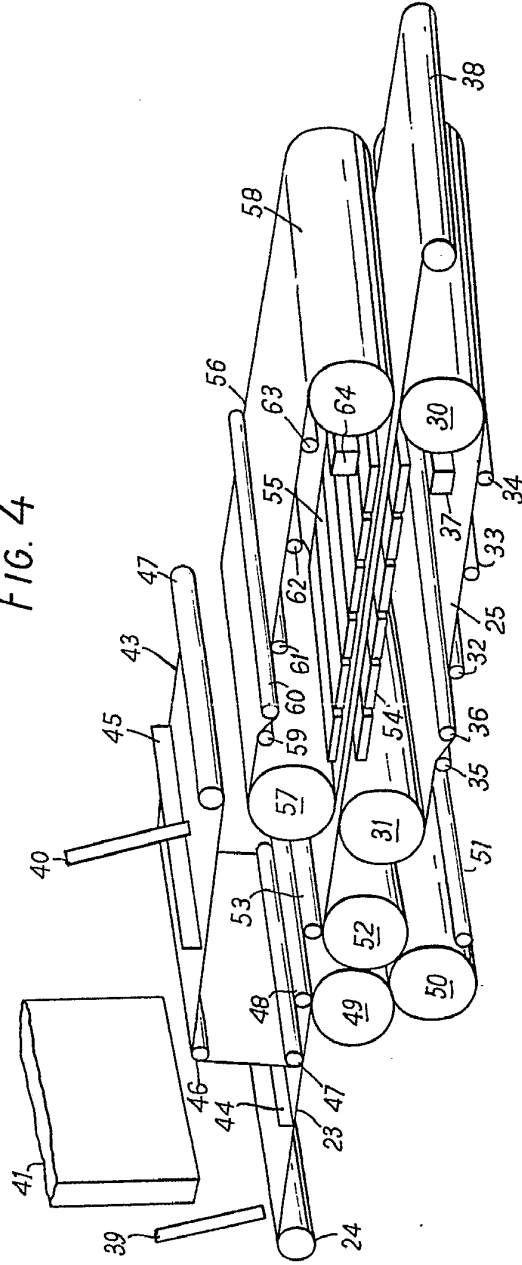


ESCALA

- 5 ABR. 1973
Madrid

Boyer

FIG. 4



ESCALA
VARIABLE

5 ABR. 1973
Módulo 4. GOMEZ ACELLO Y TORRES
S.A. Filiales L. Guay. República

IBERIAL CHEMICAL INDUSTRIES
LIMITED.

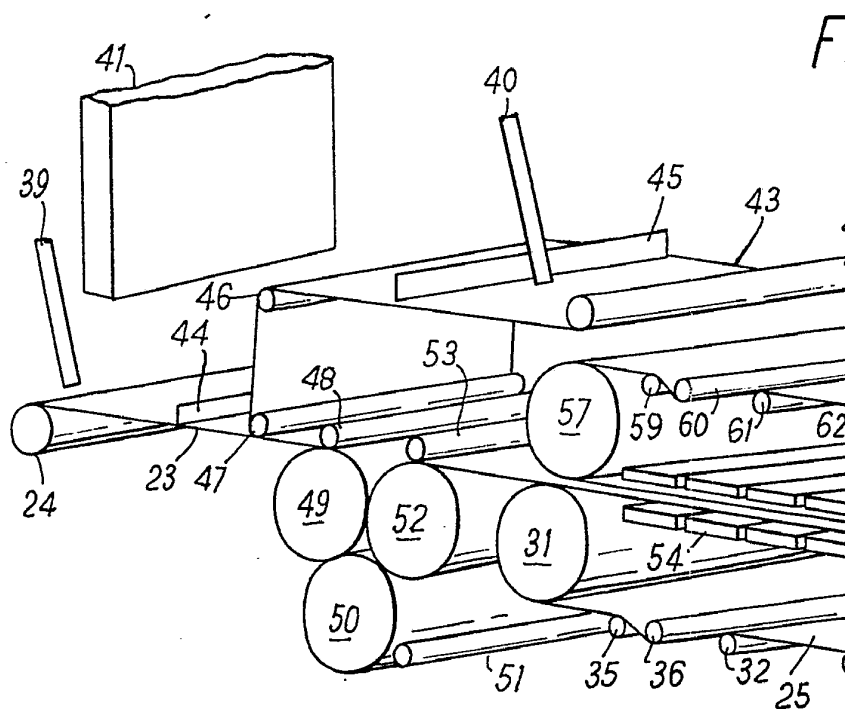
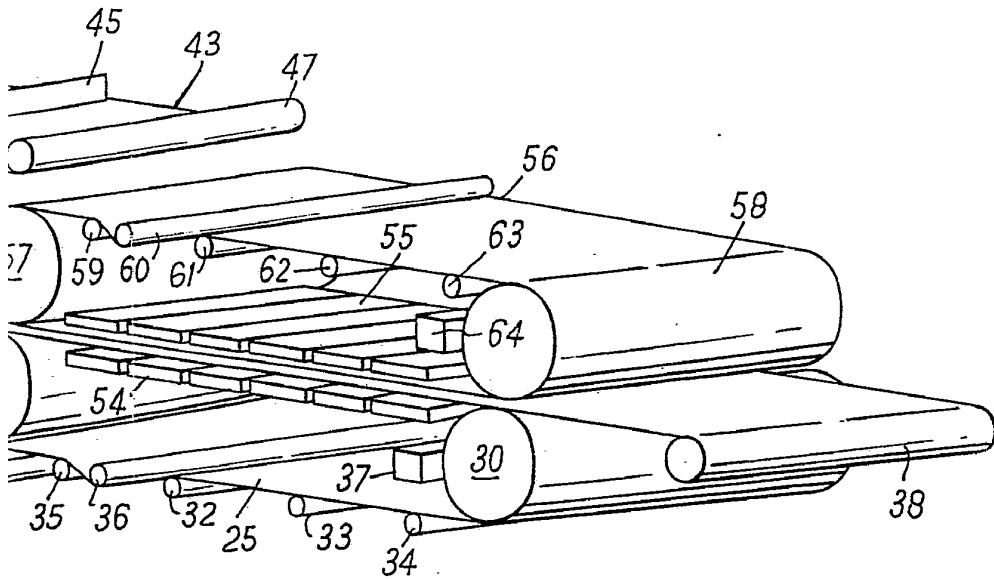


FIG. 4



ESCALA
VARIABLE

5 ABR. 1973

Modelo

L. GOMEZ ACEDO Y CIA S.A.
Calle Euzkadi, 10. Getafe (Madrid)