

409930



PATENTE DE INVENCION

Le A 14 119-Sp.

A1 409.930 750201 C 08 G 51/00  
409930

Int. Cl.:	C 08 G

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIALES  
SINTETICOS DE POLIURETANO DURO, REFORZADOS DE  
FIBRAS, REVERSIBLEMENTE MOLDEABLES BAJO CALOR

-----

*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente  
en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

-----

Los materiales sintéticos orgánicos reforzados con fibras tienen, debido a su excelente cuadro de propiedades mecánicas, un amplio interés como materiales compuestos de alta calidad. Han encontrado múltiples aplicaciones en la construcción, en la industria del mueble, en

5.



la industria de los vehículos y en general en toda la industria.

5. Tales materiales se obtienen principalmente empleando costosos procedimientos industriales tales como, por ejemplo, colada, preimpregnación, prensado, etc. Los sistemas mas importantes que se emplean como matriz de material sintético son las resinas de poliéster y epoxido. Ultimamente han alcanzado también importancia los materiales sintéticos de poliuretano reforzados con fibras, ya que con esta base se pueden obtener también materiales espumados reforzados con fibras.

10. Los materiales hasta ahora mencionados se obtienen generalmente según el procedimiento de reacción en colada. El moldeamiento de los cuerpos compuestos solamente se puede lograr mediante endurecimiento de la resina de colada en moldes o prensas. Aquí no es posible una transformación en caliente reversible como es usual en los materiales termoplásticos.

5. También se conoce el mezclar el material termoplástico en estado plastificado con las fibras reforzadoras. Esto se efectúa por ejemplo, en una extrusionadora en la que primeramente se prepara un granulado capaz de ser elaborado. Después se fabrican de este granulado, por procedimientos de extrusión o colada por inyección, placas o láminas y otros productos estructurados. Tanto en la fabricación del granulado como también en la extrusión o colada por inyección sufren las fibras una elevada sollicitud de cizallamiento, de manera que las fibras se rompen o bien son machacadas entre el tornillo sinfin y la carcasa de la máquina y en el producto final solo están presentes como fracciones cortas. Se ha demos
- 20.
- 25.
- 30.

409930

- 3 -



- trado que el efecto reforzador es peor contra más cortas sean las fibras. Las placas fabricadas de esta manera no solo tienen por ejemplo, una superficie áspera sino, además, una resistencia al golpe insuficiente. Por lo demás las máquinas elaboradoras están sometidas a un desgaste muy elevado debido al efecto fuertemente abrasivo de los materiales fibrosos. Independientemente de los elevados costes de producción que esto implica, la abrasión de material originada puede ser -
5. desventajosa para los fines de aplicación especiales de las placas o láminas producidas.
- 10.

- También se conocen ya procedimientos en los cuales las fibras solamente se someten a fuerzas de cizallamiento que no reducen esencialmente la longitud original de las fibras. Esto se realiza, por ejemplo, prensando entre sí
15. esteras de fibras impregnadas con solución de material sintético y secadas. También se ha hecho girar una suspensión acuosa de un material termoplástico pulverulento, con fibras de refuerzo en ella repartidas, sobre un cilindro de calandria calentado hasta que toda el agua estaba evaporada. Se
20. formaba así una capa sólida que entonces se podía retirar del cilindro en estado seco. Sin embargo, también los productos así obtenidos dejan mucho que desear con respecto a sus propiedades de resistencia y, por otra parte, el procedimiento mencionado en último lugar resulta demasiado complicado y
25. costoso, debido a su discontinuidad, para la producción en masa.

- En la publicación de la solicitud de patente alemana 1.956.038 se describe un procedimiento para la obtención de placas y láminas termoplásticas reforzadas de fibras largas.
- 30.



5. Según la técnica de este procedimiento esto se logra debido a que el material termoplástico se alimenta en forma de polvo junto con el material fibroso sobre una cinta de transporte, se conduce a través de una zona caliente, donde el material termoplástico se plastifica bajo presión y se moldea, y a continuación la placa o lámina formada se enfría.

10. De esta manera se logra que el material fibroso prácticamente no quede expuesto a ningún efecto de cizallamiento y el material termoplástico, en estado líquido debido a la presión empleada, se une íntimamente con el material fibroso de manera que, después de enfriar, se forma una placa o lámina cuyo material fibroso reforzador muestra elevadas propiedades de resistencia.

15. Según este procedimiento, una mezcla íntima en todas las zonas entre el material fibroso con la matriz termoplástica en un material termoplástico altamente viscoso, resulta difícil de lograr y además es costoso en la técnica del procedimiento.

20. Para todos los materiales termoplásticos reforzados con fibras es, además, un problema fundamental lograr una buena adhesión entre la fibra y la matriz. Especialmente difícil resulta esto al emplear fibras de carbono y fibras inorgánicas. Por regla general no se puede prescindir por esta razón de un facilitador de la adhesión.

25. Además, el empleo de la mayoría de los materiales sintéticos termoplásticos queda frecuentemente muy limitado debido a una estabilidad demasiado reducida bajo el calor.

30. Problemas adicionales se presentan si, según el procedimiento descrito, se ha de obtener un material termoplás-



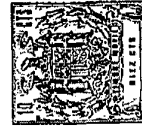
tico espumado reforzado de fibras. Justamente estos materiales compuestos poseen, debido a elevada rigidez a la torsión y economía, un gran interés industrial.

5. Se ha descubierto que se pueden obtener materiales sintéticos de poliuretano duros, reforzados de fibras, reversiblemente moldeables bajo calor, con un cuadro de propiedades mecánicas excelente y en forma especialmente sencilla y económica, si fibras inorgánicas y/u orgánicas se incorporan en una mezcla de reacción de poliuretano, líquida a temperaturas hasta 50°C, que no ha terminado aún de reaccionar y que conduce a poliuretanos duros, reversiblemente moldeables bajo calor.

10. Este procedimiento combiná las ventajas del procedimiento de reacción en colada en el que está dada una penetración sin esfuerzo alguno, o bien una incorporación de las fibras en la matriz de material sintético, con las ventajas de los termoplásticos reforzados con fibras que se pueden moldear en forma reversible bajo calor.

15. Como matriz se pueden obtener materiales sintéticos de poliuretano duros con las propiedades más distintas y arbitrariamente variables. Es de especial importancia que mediante la adición de agua y/u otros agentes de expansión a la mezcla de reacción de poliuretano en forma sencilla, se puedan obtener materiales sintéticos reforzados de fibras, espumados, reversiblemente moldeables por calor.

20. El objeto de la presente invención es, por lo tanto, el procedimiento para la obtención de materiales sintéticos de poliuretano duro, reforzados de fibras, reversiblemente moldeables bajo calor, compuestos de fibras inorgánicas y/o orgánicas y un poliuretano duro reversiblemente moldeable
- 25.
- 30.



bajo calor.

5. Como material sintético de poliuretano duro, reversiblemente moldeable bajo calor se entiende, en el sentido de la presente invención, aquel material que bajo calor (a 80 - 250°C) se puede moldear arbitrariamente por prensado, doblado o embutición en vacío.

10. Según la presente invención, los materiales espumados de poliuretano que in situ se ponen en contacto con materiales orgánicos, pero también con materiales inorgánicos, tienen una excelente adhesión con su superficie. En comparación con los materiales termoplásticos usuales en el mercado esto significa un considerable progreso ya que los materiales sintéticos según la presente invención, también al emplear fibras de carbono o bien fibras inorgánicas, poseen una buena adhesión entre el poliuretano y las fibras.

15. Según la presente invención tienen preferencia los materiales sintéticos de poliuretano reforzados con fibras, duros, reversiblemente moldeables bajo calor, compuestos de fibras de vidrio, y/o de carbono, y/o de óxido de aluminio, y/o de metales y un poliuretano duro, reversiblemente moldeable bajo calor.

20. Los poliuretanos duros, reversiblemente moldeables bajo calor, se obtienen preferentemente, según el procedimiento de poliadición de isocianato, de los conocidos compuestos de polihidroxilo y poliisocianatos así como, en caso dado, agua y/o otros agentes de expansión, activadores, emulsionantes, estabilizadores de espuma, agentes inhibidores de la inflamación así como otros aditivos.

25. Como compuestos polihidroxílicos entran en principio en consideración todos los compuestos en sí conocidos que

30.

409930

- 7 -



5, contienen como mínimo dos grupos hidroxilo, del peso molecular 62 - 10 000, preferentemente 62 - 5000, por ejemplo, los poliésteres, poliéteres, politicéteres, poliacetales, policarbonatos; poliesteramidas que contienen como mínimo 2, por regla general 2 - 8, preferentemente, sin embargo, 2 grupos hidroxilo, tal como se conocen tanto para la obtención de poliuretanos homogéneos como celulares.

10. Los poliésteres que llevan grupos hidroxilo que entran en consideración son, por ejemplo, los productos de reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente bivalentes con ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente bivalentes, tal y como se emplean en la industria. En lugar de los ácidos carboxílicos libres se pueden emplear también, para la obtención de poliésteres, los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos, ésteres de ácido policarboxílico o mezclas de varios compuestos. Los ácidos policarboxílicos pueden ser compuestos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y heterocíclicos, que, en caso dado están sustituidos por ejemplo, por átomos de halógeno y/o insaturados.

15. Como representantes individuales de estos sean mencionados, como ejemplo: ácido succínico, ácido adípico, ácido sebacínico, ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido de ácido isoftálico, ácido maléico, anhídrido de ácido maléico, ácidos grasos monómeros, dímeros y trímeros, tereftalatos de dimetilo, etc. Como componentes poliol entran en consideración, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol-(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimetiloletano, -pentaeritrita, manita y sorbita, glicósido metílico, además,

20. polietilenglicoles, polipropilenglicoles y polibutilengli-

25.

30.



coles. Los poliésteres con grupos carboxilo en posición final son asimismo adecuados para la reacción según la presente invención con los poliisocianatos.

- También los poliéteres que llevan preferentemente dos grupos hidroxilo, que entran en consideración según la presente invención, con aquéllos de clase en sí conocida y se obtienen por ejemplo, por polimerización de epóxidos tales como óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico, óxido estiriénico o epiclorohidrina, en caso dado con componentes iniciadores con átomos de hidrógeno reactivos, tales como, por ejemplo, alcoholes o aminas, por ejemplo, glicerina, trimetilpropano, etilenglicol, di-p-hidroxidifenildimetilmetano, anilina, amoniaco, etanolamina, etilendiamina. Según la presente invención entran también en consideración los poliéteres de sucrosa.
- 5.
- 10.
- 15.

- Representantes de compuestos polihidroxílicos, a emplear según la presente invención, por ejemplo, se describen en Saunders-Frisch, "polyurthanes, Chemistry and Technology" tomo I y II, Interscience Publishers 1962 y 1964 (pág. 32 s. tomo I y pág. 5 y pág. 198 s. tomo II) así como en "Kunststoff-Handbuch, tomo VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, münchen 1966, por ejemplo, en las páginas - 45 a 71. También se pueden emplear las resinas epoxi, los productos de hidrogenación de copolímeros de olefina, de óxido carbónico, las resinas de fenol-formaldehído reaccionadas con óxidos alquilénicos, así como también las resinas de úrea-formaldehído. También se pueden emplear al mismo tiempo proporcionalmente los compuestos polihidroxílicos de bajo peso molecular, por ejemplo, de la clase ya mencionada y/o agentes prolongadores de cadena tales como glicoles o -
- 20.
- 25.
- 30.

409930

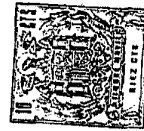
- 9 -



agua, aldiminas o cetiminas.

5. Para obtener poliuretanos duros optimamente deformables por calor en forma óptima se emplean preferentemente - compuestos bifuncionales, que llevan grupos hidroxilo, del índice OH 100 - 600. También se pueden emplear al mismo tiempo compuestos polihidroxílicos tri- y/o polifuncionales; para obtener sin embargo una buena moldeabilidad bajo calor no se deberán emplear al mismo tiempo más de un 50 % en peso de compuestos polihidroxílicos tri- y/o polifuncionales, referido a los compuestos hidroxílicos bifuncionales.
10. les.

15. Como componentes de partida entran en consideración según la presente invención, además, los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y aromáticos en sí conocidos, por ejemplo, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1,12-dodecandiisocianato, ciclohexan-1,3- u -1,4-diosocianato así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano, 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, 2,4- y 2,6-hexahidrotoluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, difenilmetano-4,4'-diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato, trifenilmetano-4,4' y 4"-triisocianato, polifenil-polimetilen-
20. poliisocianato, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación, poliisocianatos que muestran productos de adición de carbodiimida-isocianato, tal y como se obtienen según la patente alemana 1.092.007, los diisocianatos tal y como se describen en la
25. patente US 3.492.330, los poliisocianatos que llevan grupos
- 30.



- alofanato, tal y como se describen en la patente británica 994.890, en la patente belga 761.626 o en la publicación de la solicitud de patente holandesa 7.102.524, los poliisocianatos que llevan grupos isocianurato, tal y como se describen en la patente alemana 1.022.789 y 1.027.394, así como en las publicaciones de las solicitudes de patente alemanas 1.929.034 y 2.004.048, los poliisocianatos que llevan grupos biuret, tal y como se describen en la patente alemana 1.101.394 y en la patente británica 889.050 y en la patente francesa 7.017.514, los poliisocianatos obtenidos por telomerización, tal y como se describen en la patente belga 723.640, los poliisocianatos que llevan grupos éster según las patentes británicas 956.474 y 1.072.956, además, los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos, tal y como se mencionan por W. Siefgen en Justus Liebig's Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136, los productos de reacción de los isocianatos arriba mencionados con acetatos según la patente alemana 1.072.385, los isocianatos tal y como se mencionan en las patentes alemanas 1.022.789 y 1.027.394.

Naturalmente también es posible emplear mezclas arbitrarias de los poliisocianatos arriba mencionados.

- Se ha demostrado que para la obtención de poliuretanos duros, reversiblemente moldeables bajo calor, son especialmente adecuados los así llamados isocianatos "modificados" es decir, aquéllos poliisocianatos que muestran grupos uretano, y/o alofanato, y/o úrea, y/o biuret, y/o isocianurato, y/o carbodimida, y/o uretoimina.

- Según la presente invención son especialmente preferentes, por lo tanto, los poliuretanos duros reversible-

409930

- 11 -



- mente moldeables bajo calor compuestos de fibras inorgánicas y/u orgánicas, y de un poliuretano duro, reversiblemente moldeable bajo calor, obtenido de poliésteres que llevan principalmente grupos hidroxilo bifuncionales y/o poliésteres del índice OH 100 - 600, preferentemente 150 a 300, y de poliisocianatos que llevan grupos uretano y/o alofanato, y/o urea, y/o biuret, y/o isocianurato, y/o carbodiimida, y/o uretoimina. Poliésteres o poliéteres principalmente polifuncionales son aquéllos que en mas de un 50 % en peso se componen de partes bifuncionales.
5. 10. La presente invención se refiere principalmente a un procedimiento para la obtención de materiales sintéticos de poliuretano duro, reforzados de fibras, reversiblemente moldeables bajo calor, que consiste en incorporar fibras inorgánicas y/u orgánicas en una mezcla de reacción de poliuretano líquida a 50°C, aún sin terminar de reaccionar, que conduce a poliuretanos duros, reversiblemente moldeables bajo calor.
15. Aquí se trabaja preferentemente haciendo que estas, vellones y/o tejidos de fibras inorgánicas y/u orgánicas, se empapen con una mezcla de reacción de poliuretano líquido a temperaturas hasta 50°C, aún sin terminar de reaccionar, que conduce a poliuretanos duros reversiblemente moldeables bajo calor.
20. En especial se da preferencia a un procedimiento según el cual una mezcla de reacción de poliuretano líquida a temperatura hasta 50°C, aún sin terminar de reaccionar, que conduce a poliuretanos duros reversiblemente moldeables bajo calor, se mezcla con un 1 a 50 % en peso, preferentemente un 5 a 30 % en peso de fibras recortadas o molturadas inorgánicas y/u orgánicas.
25. 30.



- Materiales espumados de poliuretano duro, reforzados con fibras, reversiblemente moldeables bajo calor, de calidad extremadamente alta, se obtienen si poliésteres bifuncionales que llevan grupos OH, iniciados con iniciadores aromáticos, por ejemplo, fenoles o aminas aromáticas, con el índice OH 100 - 600 se hacen reaccionar con poliisocianatos que llevan grupos biuret o con poliisocianatos que llevan grupos alofanato en presencia de un 0,2 a 5 % en peso de agua.
- 5.
10. Los editivos que le dan al material sintético de poliuretano una buena resistencia a la inflamación se conocen en gran número y contienen por lo general fósforo y halógeno. También entran en consideración los compuestos de antimonio, bismuto o boro. Un resumen sobre los inhibidores de la inflamación conocidos y ventajosos se encuentra en el capítulo "Flammhemmends Substanzen" pág. 110-111 en Kunststoff-Hanbuch, tomo 7, Poliurethane, de Vieweg-Höchtlen, Carl Hanser Verlag, München 1966. Las sustancias inhibidoras de la inflamación se agragan por regla general en cantidades de 1 a 20 % en peso, preferentemente de un 1 a 15 % en peso, referido a la cantidad de los poliisocianatos empleados.
- 15.
- 20.
25. Como compuestos catalizadores de la formación de uretano entran en consideración los catalizadores en si conocidos, por ejemplo, las aminas terciarias, tales como trietilamina, dimetilbenzilamina, tetrametiletildiamina, N-alquil-morfolinas, endoetilenpiperazina, urotropina, hexahidrotiazinas, tales como trimetilhexahidrotiazina, 2,4,6-dimetilaminometilfenol o sales metálicas orgánicas, tales como acilatos de estaño-(II), por ejemplo, sales de estaño (II) del ácido etilcaprónico, los acilatos de estaño (II) dialquílicos tales
- 30.



como dilaurato de estaño dibutilíco o acetilacetonas de metales pesados, por ejemplo, del hierro.

5. Si se han de obtener materiales espumados duros, entonces es necesario el empleo de agentes de expansión así como, en caso dado, de estabilizadores y de emulsionantes.

10. Como agentes de expansión entran en consideración, además del agua, los agentes de expansión en sí conocidos, por ejemplo, alcanos, halogenoalcanos o en general los disolventes de bajo punto de ebullición, por ejemplo, cloruro metilénico, monotrifluorotriolorometano, difluordiclorometano, acetona, metilformiato. Como agentes de expansión entran también en consideración los compuestos que disocian gases a temperaturas más elevadas, tales como los compuestos azoicos o los diuretanos de bis-semiacetales de dos moles de formaldehído y un mol de etilenglicol.

15. Para la estabilización del material espumado duro que se forma y para regular el tamaño de los poros se emplean frecuentemente los compuestos de silicona en sí conocidos.

20. Como emulsionantes se pueden emplear los emulsionantes en sí conocidos, por ejemplo, los fenoles oxietilados, los ácidos sulfónicos superiores, el aceite de ricino sulfonado o las sales amónicas del ácido oleico. Como estabilizadores de la espuma se pueden emplear asimismo compuestos conocidos, por ejemplo, aquéllos a base de copolímeros de polisiloxano-polialquilenglicol o aceites de silicona básicos.

25. Otros emulsionantes que entran en consideración, catalizadores y aditivos se menciona, por ejemplo, en "Polyurethanes, Chemistry and Technology" Tomo I y II, Saunders Frisch, Interscience Publishers, 1962 y 1964.

30. La obtención de los poliuretanos duros se efectúa



5. según procedimientos conocidos a temperatura ambiente o temperaturas más elevadas mediante simple mezcla de las combinaciones de poliisocianato con los portadores de los grupos hidroxilo y/o carboxilo, pudiendo agregar simultáneamente, en caso dado, agua, aceleradores, emulsionantes y otros agentes auxiliares, tales como sustancias inhibidoras de la inflamación y agentes de expansión. Para ello se emplean ventajosamente instalaciones mecánicas, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente francesa 1.074.713.

10. Según la presente invención entran en consideración como aditivos reforzadores todas las fibras inorgánicas y/o orgánicas hasta ahora conocidas, por ejemplo, residuos de aserrierias, lana mineral, lana de escorias. Materiales fibrosos preferentes son las fibras de vidrio, amianto y otras fibras minerales, las fibras de carbono, las fibras de boro,

15. las fibras de  $Al_2O_3$ , los mechones, las fibras de metal, las fibras de sisal, las fibras orgánicas tales como las fibras de poliuretano, poliéster, poliamida, poliacrilo, policarbonato y alcohol polivinílico. Tienen especial preferencia las fibras de vidrio, de carbono, de óxido de aluminio y de metal, por ejemplo, las fibras de acero.

20. Los residuos de las aserrierias se emplean como madera dibrada bastante en forma mecánica, virutas bastas o lana de madera empleando materiales de relleno minerales, las fibras en forma de madejas de fibras sinfin, como vellones o bien de fibras enmarañadas, como filamentos hilados, rovings, rovings de hilado, madejas de rovings, esteras, madejas, tejidos, hilos, hilos torcidos, fibras de mechón, etc. Tienen preferencia los vellones de fibras de vidrio y las esteras

25. de fibras sinfin o bien de fibras de mechón, pero también

30.

409930

- 15 -



las fibras de mechón con longitudes de 3 - 50 mm, preferentemente 10 - 30 mm.

Si bien los poliuretanos muestran in situ una buena adhesión con las fibras mencionadas, en muchos casos especiales puede ser ventajosa la adición de uno de los facilitadores de la adhesión en si conocidos.

La incorporación de las fibras en la mezcla de reacción de poliuretano se puede efectuar, por ejemplo, de la manera siguiente:

1) La mezcla de reacción de poliuretano se vierte sobre un tejido de fibras, un vellón de fibras o fibras esparcidas. En caso dado se puede efectuar este proceso en un molde o sobre una cinta sinfin. Aquí se puede impregnar el material fibroso, también en estado pretensado ligeramente, por la mezcla de reacción de poliuretano.

2) Fibras principalmente cortadas a distintas longitudes (tienen preferencia longitudes entre 3 y 50 mm) se introducen y agitan en una mezcla de reacción de poliuretano. Según este método de trabajo se pueden emplear instalaciones mecánicas en las cuales por ejemplo, el material fibroso se alimenta a través de un tornillo sinfin dosificador a la mezcla de reacción de poliuretano y a continuación se reparten las fibras homogéneamente en una cámara mezcladora.

En la fabricación continua o discontinua de placas se pueden emplear en el mismo material materiales fibrosos diferentes. En especial en la fabricación de placas espumadas puede ser por ejemplo ventajoso disponer en las zonas marginales tejidos de fibra de malla estrecha y en la capa nuclear tejidos de fibras de mallas anchas. De esta manera



se obtienen placas de material espumado en forma de sandwich de elevada rigidez al retorcimiento y resistencia a la rotura y la fragmentación.

5. Según la presente invención es preferente que se trabaje en forma continua en una cinta de transporte doble.

10. Las placas de material (espumado) sintético de poliuretano duro, reforzadas con fibras, reversiblemente moldeables bajo calor, se dotan frecuentemente (in situ) de capas de cobertura (láminas o placas de materiales termoplásticos no tejidos o bien tejidos directamente, por ejemplo, de ésteres o ésteres mixtos de celulosa, polímeros de acrilnitrilo-butadieno-estireno o polímeros de injerto, cloruro de polivinilo, polímeros de caprolactama, copolímeros de estireno-acrilnitrilo, metacrilato de polimetilo, fluoruro de polivinilo o bien polivinilideno, poliestireno), láminas decorativas a base de por ejemplo, polímeros de úrea-formaldehído, resinas de formaldehído, resinas de poliéster insaturadas, resinas epoxido o capas de cobertura metálicas, por ejemplo, de aluminio o acero, o revestimientos de las mas distintas clases de madera, o tiras de papel, o estructuras laminares textiles, con lo cual se puede variar entre amplios límites las propiedades ópticas, mecánicas y químicas de la superficie de las placas.

15. Los productos de la presente invención tienen amplia aplicación, por ejemplo, como elementos de fachadas, - materiales de revestimientos, paredes de separación, recubrimientos, elementos de techos autoportantes, elementos de encofrado, hojas de puertas, piezas de muebles portantes, ventanas, estructuras para vehículos de transporte, piezas de carrocería de vehículos, estructuras de vehículos vivienda, -

20.  
25.  
30.



muebles de asiento, bandejas de sillas,

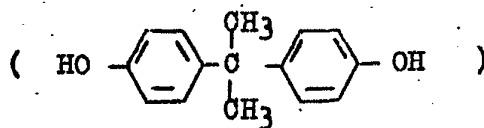
EJEMPLO 1

5. a) Obtención del producto de partida (Solución de poliisocianato de biuret en poliisocianatos monómeros)

10. En 1050 partes en peso de una mezcla de isómeros industrial de toluilendiisocianato, compuesta de 80 partes en peso de 1-metilbenceno-2,4-diisocianato y 20 partes en peso de 1-metilbenceno-2,6-diisocianato, en la que previamente se habían agitado 2 partes en peso de poliglicoléter de ricino, se gotean a 60°C, bajo agitación, en el plazo de 30 minutos, 20,8 g de H<sub>2</sub>O. El precipitado obtenido se disuelve durante el ulterior calentamiento a 170°C. Después de mantener la temperatura durante 3 horas a 170°C se enfría rápidamente a temperatura ambiente. El producto así obtenido tiene, con un contenido en NCO de un 33,7 %, una viscosidad (25°C) de 3000 cP.

15. b) Una mezcla de poliuretano reactiva se obtiene de los siguientes componentes:

20. a) 100 partes en peso de un producto de reacción bisfenol A



25. con óxido propilénico, que a continuación se hace reaccionar con un 13 % de óxido etilénico y que muestra un índice OH de 240.

- b) 1,5 partes en peso de H<sub>2</sub>O  
 c) 0,5 partes en peso de estabilizador de silicón (SF 1109 de General Electric)
- 30.



d) 0,2 partes en peso de trietilamina

e) 151 partes en peso de biuret poliisocianato  
obtenido según la).

Los componentes se mezclan íntimamente entre sí.

5. 170 g de la mezcla se vierten sobre una estera de fibras de vidrio de capas esparcidas ( $450 \text{ g/m}^2$ ). En un molde cerrado de  $200 \times 20 \times 10 \text{ mm}$  reacciona la mezcla a una temperatura de  $150^\circ\text{C}$  en el plazo de 5 minutos. La placa terminada tiene las siguientes propiedades:

10. Peso específico :  $600 \text{ kg/m}^3$

Resistencia a la flexión :  $700 \text{ kg/cm}^2$

Resistencia al impacto :  $40 \text{ kpm/cm}^2$

Estabilidad de forma  
práctica bajo calor :  $160^\circ\text{C}$

15. La placa terminada se puede moldear, después de un calentamiento a  $220^\circ\text{C}$  a una pieza estructurada.

Si por 100 g de la misma mezcla de polioliol y aditivos se emplean 75, 100 o 125 g del poliisocianato mencionado se obtienen materiales con una resistencia comparable pero con una temperatura de moldeamiento mas baja.

20.

Los mismos resultados se obtienen a mayores ( $180^\circ\text{C}$ ) o inferiores ( $130^\circ\text{C}$ ) temperaturas de moldeamiento.

#### EJEMPLO 2

25.

En la mezcla de reacción del ejemplo 1 se sustituye la trietilamina por 0,1 partes en peso de dilaurato de estaño dibutílico. Los componentes mezclados íntimamente se vierten sobre unas fibras de vidrio esparcidas; la reacción se realiza durante 5 minutos a  $120^\circ\text{C}$  de temperatura del molde.

30.

La placa compuesta obtenida tiene una elevada rigidez, estabilidad a la forma bajo calor y resistencia al gol-

409930



pe análogo al ejemplo 1 y a 220°C se puede moldear a piezas estructuradas.

EJEMPLO 3

5. 15 partes en peso de rovings de seda de vidrio se mezclan en un dispositivo cortador/mezclador, tal y como es usual en el procedimiento de inyección de fibras/resina para las resinas UP, se mezclan con 85 partes en peso de la mezcla de reacción mencionada en el ejemplo 1. Esta mezcla se introduce en un molde donde termina de reaccionar bajo las condiciones del ejemplo 1. Las piezas obtenidas tienen las mismas propiedades mecánicas, pero en comparación con los materiales obtenidos según el ejemplo 1, muestran una homogeneidad mejorada.
- 10.

EJEMPLO 4

15. Una mezcla de reacción/fibras obtenida según el ejemplo 1 reacciona en un molde cuyas paredes se forman por láminas de ABS. Estas capas de cobertura se adhieren a la placa de material espumado de poliuretano con una resistencia a la separación de 11 kp/5 cm y dan los siguientes valores de resistencia:
- 20.

Resistencia a la flexión : 700 kp/cm<sup>2</sup>

Resistencia al impacto : 60 kgcm/cm<sup>2</sup>

EJEMPLO 5

25. Una mezcla de reacción descrita en el ejemplo 1 se vierte sobre tres esteras de fibras apiladas, cada una de 450 g/m<sup>2</sup>, componiéndose la central de sisal y las exteriores de seda de vidrio. Bajo condiciones del ejemplo 1 termina de reaccionar la mezcla en un molde cerrado. Las placas tienen las siguientes propiedades:

30. Peso específico : 580 g/m<sup>2</sup>



Resistencia a la flexión :  $750 \text{ kp/cm}^2$

Resistencia al impacto :  $35 \text{ kpcm/cm}^2$

Al emplear un vellón de fibras enmarañadas de poliamida como capa central, se logran los valores siguientes:

5. Peso específico :  $580 \text{ g/m}^2$

Resistencia a la flexión :  $790 \text{ kp/cm}^2$

Resistencia al impacto :  $30 \text{ kpcm/cm}^2$

#### EJEMPLO 6

10. Una mezcla de reacción de poliuretano para la obtención de placas compactas se prepara mediante la mezcla íntima de los siguientes componentes:

a) 60 partes en peso de un poliéter según 1a)

b) 40 partes en peso de un óxido de tileno-poliéter iniciado con trimetilolpropano del índice OH 530

15. c) 0,5 partes en peso de trietilamina

d) 125 partes en peso de un biuret-poliisocianato obtenido según el ejemplo 1a)

20. La mezcla se vierte sobre una esparción triple de esteras de fibras de vidrio y termina de reaccionar en un molde cerrado a  $150^{\circ}\text{C}$  en el plazo de 5 minutos. Las placas de 4 mm de espesor obtenidas de esta manera tienen las siguientes propiedades :

Peso específico :  $1,35 \text{ g/cm}^3$

Módulo elasticidad (tracción) :  $140,000 \text{ kp/cm}^2$

25. Resistencia a la tracción :  $1950 \text{ kp/cm}^2$

Resistencia al impacto :  $60 \text{ kp/cm}^2$

Estas placas se pueden moldear a  $130^{\circ}\text{C}$  a piezas estructuradas.

#### EJEMPLO 7

30. El compuesto d) del ejemplo 6 se sustituye por

409930



120 g de un difenilmetanodiisocianato polímero obtenido por condensación de anilina con formaldehído y ulterior fosgenación, con un contenido en NCO de un 31,2 %. El cuerpo compuesto obtenido en analogía al ejemplo 6 tiene las siguientes propiedades:

5.

Peso específico : 1,33 g/cm<sup>3</sup>

Módulo elasticidad (tracción) : 125,000 kp/cm<sup>2</sup>

Resistencia a la tracción : 1,700 kp/cm<sup>2</sup>

Resistencia al impacto : 35 kpcm/cm<sup>2</sup>

10.

EJEMPLO 8

El componente d) en la mezcla de reacción del ejemplo 6 se sustituye por 140 g de un prepolímero común contenido en NCO de un 22 %, que se obtuvo por reacción de 122 partes en peso de 4,4'-diisocianatodifenilmetano y 18 partes en peso del poliéster descrito bajo 6 b). El cuerpo compuesto obtenido en analogía al ejemplo 6, tiene las siguientes propiedades:

15.

Peso específico : 1,30 g/cm<sup>3</sup>

Módulo elasticidad (tracción) : 125,000 kp/cm<sup>2</sup>

20.

Resistencia a la tracción : 1,750 kp/cm<sup>2</sup>

Resistencia al impacto : 40 ppcm/cm<sup>2</sup>

EJEMPLO 9

Los siguientes componentes se mezclan íntimamente entre sí:

25.

a) 60 partes en peso de un poliéster según 2a)

b) 40 partes en peso de tripropilenglicol

c) 0,5 partes en peso de trietilamina

d) 127 partes en peso de un biuret-poliisocianato obtenido según el ejemplo 1 a).

30.

La mezcla se vierte sobre una esparción de tres



esteras apiladas en fibras de vidrio de  $450 \text{ g/m}^2$  que se ha colocado en un molde de 4 mm de profundidad. Después de un período de reacción de 5 minutos a  $150^\circ\text{C}$  tenían las placas las siguientes propiedades:

5.                   Peso específico:  $1,30 \text{ g/m}^3$   
                      Módulo elasticidad (tracción) :  $110,000 \text{ kp/cm}^2$   
                      Resistencia a la tracción :  $1,800 \text{ kp/cm}^2$   
                      Resistencia al impacto :  $35 \text{ kpcm/cm}^2$
10.                   A temperaturas superiores a  $160^\circ\text{C}$  se puede moldear la placa en caliente.

#### EJEMPLO 10

Los siguientes componentes se mezclan íntimamente entre sí:

15.                   a) 100 partes en peso de un propilenglicol que en un 87 % se compone de óxido propilénico y en un 13 % de óxido etilénico y tiene un índice OH de 395  
                      b) 1,0 partes en peso de trietilamina  
                      c) 132 partes en peso de un biuret-polisocianato obtenido según el ejemplo 1 a)

20.                   De la mezcla se obtiene según el ejemplo 9 una placa reforzada que tiene las siguientes propiedades:

- Peso específico :  $1,30 \text{ g/cm}^3$   
                      Módulo elasticidad (tracción) :  $105,000 \text{ kp/cm}^2$   
                      Resistencia a la tracción :  $1,900 \text{ kp/cm}^2$   
25.                   Resistencia al impacto :  $85 \text{ kpcm/cm}^2$

#### N O T A

30.                   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

*RA*

409930

- 23 -



5. no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania, en 23 de diciembre de 1971, bajo el número P 21 64 381.2, 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 PARA LA OBTENCIÓN DE MATERIALES SINTÉTICOS DE POLIURETANO DURO, REFORZADOS DE FIBRAS REVERSIBLEMENTE MOLDEABLES BAJO CALOR", caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª.- Procedimiento para la obtención de materiales sintéticos de poliuretano duro, reforzados de fibras reversiblemente moldeables bajo calor, caracterizado porque fibras inorgánicas y/u orgánicas se incorporan en una mezcla de -  
15. reacción de poliuretano líquido hasta 50°C, aún sin terminar de reaccionar, que conduce a poliuretanos duros, reversiblemente moldeables bajo calor.

20. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque fibras sin fin inorgánicas y/u orgánicas, esteras de dichas fibras, vellones y/o tejidos de las mismas, se impregnan con una mezcla de reacción de poliuretanos que a temperaturas hasta 50°C aún están líquidos, pero aún no han terminado de reaccionar, y conducen a poliuretanos duros reversiblemente moldeables bajo calor.  
25.

30. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque una mezcla de reacción de poliuretano aún líquida a temperaturas hasta 50°C, sin terminar de reaccionar, que conduce a poliuretanos duros, reversiblemente - moldeables bajo calor, se mezclan con un 1 a 50 % en peso,

409930

- 24 -



preferentemente 5 a 30 % en peso de fibras inorgánicas y/u orgánicas cortas o molturadas.

5. 4<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se trabaja preferentemente en forma continua, sobre una cinta de transporte doble.

10. 5<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los materiales sintéticos de poliuretano duro, reforzados de fibras, reversiblemente moldeables bajo calor, se dotan de una capa cobertura de material sintético, de madera o de metal.

6<sup>a</sup>.- Procedimiento para la obtención de materiales sintéticos de poliuretano duro, reforzados de fibras reversiblemente moldeables bajo calor, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15. Esta Memoria consta de 24 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 26 ABR. 1973

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

L. GOMEZ ACEBO Y MONER  
c. p. Elmadot La Gasta Carabedez