

PATENTE DE INVENCIÓN

=====  
ICI CASE Q.24604-SPAIN.

- 7 FEB.



410192

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE COMPOSICIONES  
FOTOPOLIMERIZABLES.

=====  
Int. Cl.<sup>2</sup>: C08F  
=====  
=====

*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  
para obtener una composición polimérica capaz de ser confor-  
mada.

En las Patentes Británicas Nos. 1.272.984 y  
5. 1.279.673, se describen, inter alia, composiciones poliméri



- cas capaces de ser conformadas, y, en particular, composiciones en forma de artículos conformados de perfil simple, por ejemplo, láminas, que son capaces de conformarse adicionalmente. Las composiciones se producen haciendo reaccionar parcialmente una mezcla de los precursores de un poliuretano y los precursores de una resina de poliéster curada. Las composiciones parcialmente reaccionadas pueden conformarse, o pueden conformarse adicionalmente, según sea el caso, por medios convencionales, por ejemplo, mediante moldeo por compresión, mediante envoltura sobre un molde o mediante conformado en vacío. Una vez efectuado el conformado, o el conformado ulterior, el artículo resultante puede convertirse en un artículo conformado rígido completando la reacción de la mezcla de precursores.
5. La presente invención se relaciona con un procedimiento para la obtención de una composición polimérica del tipo antes descrito, en donde la reacción mencionada de la mezcla de precursores puede completarse por medio de una polimerización fotosensibilizada.
10. La presente invención proporciona una composición polimérica capaz de conformarse, mediante la reacción parcial de una mezcla de
15. (a) los precursores de un poliuretano que comprenden como mínimo un compuesto polifuncional capaz de reaccionar con grupos isocianato y como mínimo un poliisocianato, y
20. (b) los precursores de una resina de poliéster curada que comprenden como mínimo un poliéster etilénicamente insaturado y como mínimo un monómero etilénicamente insaturado copolimerizable con el mismo,
25. estando presentes (a) y (b) en la mezcla en una proporción en
- 30.



- peso del orden de (a):(b) = 5%:95% a 95%:5% y haciendo reaccionar la mezcla en un grado tal que se produzca una composición manejable capaz de conformarse, conteniendo la composición como mínimo un catalizador fotosensible capaz de iniciar
5. la copolimerización del poliéster etilénicamente insaturado y del monómero etilénicamente insaturado tras la exposición de la composición a radiación.
- La composición puede encontrarse, por ejemplo, en forma de una pasta pero convenientemente se encuentra en forma de un artículo conformado de perfil simple capaz de conformarse adicionalmente. Adecuadamente, el artículo conformado de perfil simple es un artículo planar, por ejemplo, una película o lámina, aunque puede ser, por ejemplo, un artículo tubular, por ejemplo, una tubería.
- 10.
15. En la mezcla de precursores, los precursores del poliuretano están con preferencia prácticamente o completamente libres de insaturación etilénica y en los precursores de resina de poliéster curada las moléculas de poliéster etilénicamente insaturado contienen preferiblemente por lo menos dos grupos reactivos con grupos isocianato de modo que el
20. poliéster etilénicamente insaturado pueda reaccionar con el poliisocianato.
- Igualmente, es deseable que la mezcla de precursores sea homogénea mediante lo cual se quiere dar a entender que no existe convenientemente ninguna separación grosera de
25. fases en la mezcla que sea visible a simple vista si bien no se excluye la posibilidad de que exista una ligera nebulosa en la mezcla.
- En la mezcla de precursores pueden tener lugar diferentes tipos de reacción. Así, el poliisocianato puede reaccio
- 30.



nar con el compuesto polifuncional que contiene grupos reactivos con isocianatos y con el poliéster etilénicamente insaturado, conteniendo también el poliéster grupos reactivos con isocianatos. Además, el monómero etilénicamente insaturado puede reaccionar también con el poliéster etilénicamente insaturado por copolimerización con los grupos etilénicamente insaturados del poliéster.

Convenientemente, en la composición de la presente invención, los precursores deberán reaccionar en un grado tal que se produzca una composición no pegajosa, si bien esto no es esencial. La reacción deberá proceder como mínimo al grado en el cual la composición producida sea manejable, es decir, que sea auto-soportante y que no sea fluida en un grado tal que fluya sustancialmente bajo su propio peso. Por otra parte, la reacción no deberá avanzar hasta el grado en el cual la composición no sea capaz ya de conformarse, o de ser conformada adicionalmente cuando se encuentra en forma de un artículo conformado de simple perfil. Convenientemente, la composición producida es flexible o manejable de modo que puede conformarse a mano, por ejemplo, cuando se encuentra en forma de una lámina es suficientemente flexible, deseablemente, que puede envolverse a mano sobre un molde.

En la formación de la composición de esta invención, es preferible que la mezcla de precursores se haga reaccionar en un grado tal que el poliisocianato, el compuesto polifuncional y el poliéster etilénicamente insaturado, en donde el poliéster contiene grupos reactivos con isocianatos, se hagan reaccionar sustancial o completamente, y que el poliéster etilénicamente insaturado y el monómero etilénicamente insaturado permanezcan prácticamente sin copolimerizar. La reacción par-



- cial de la mezcla de precursores puede efectuarse en un molde adecuado al objeto de producir un artículo confirmado de perfil simple, por ejemplo una lámina. La composición puede producirse de forma continua, por ejemplo, cargando continuamente la mezcla sobre una superficie soporte en movimiento, por ejemplo, una cinta en movimiento, y haciendo o permitiendo que la reacción parcial tenga lugar sobre la superficie soporte. Cuando se encuentra en forma de una lámina, ésta puede tener convenientemente un espesor del orden de 1,5 a 12,7 mm.
- 5.
10. La reacción de la mezcla de precursores puede controlarse regulando 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
15. grupos reactivos con isocianatos, puede catalizarse mediante catalizadores de uretano conocidos en la técnica, por ejemplo, aminas terciarias y sales metálicas, por ejemplo, octoato estannoso y dilaurato de dibutilestaño.
20. Si es necesario, la copolimerización del monómero etilénicamente insaturado con el poliéster etilénicamente insaturado 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 se desarrolla generalmente a una temperatura re-
25. lativamente baja y la copolimerización antes mencionada se desarrolla generalmente a una temperatura relativamente alta, es preferible que la temperatura se controle con el fin de que la reacción anteriormente mencionada se efectúe sin que se produzca una cantidad sustancial de copolimerización.
30. Si se lleva a cabo una copolimerización, ésta no de-



berá efectuarse en un grado tal que la composición sea incapaz de ser conformada. Adicionalmente, y con el fin de disminuir la cantidad de la copolimerización antes mencionada, es conveniente efectuar la reacción de los precursores de poliuretano junto con el poliéster etilénicamente insaturado, en presencia de una luz que no active a los catalizadores fotosensibles. Adecuadamente, la reacción puede efectuarse en la oscuridad o en presencia de una luz tenue.

5. En la producción de la composición de esta invención, es deseable que la proporción molar de grupos isocianato en el poliisocianato con respecto al total de grupos reactivos con isocianato del compuesto polifuncional y del poliéster etilénicamente insaturado, en donde el poliéster contiene grupos reactivos con isocianato, sea del orden de 0,8:1 a 1,2:1, más preferiblemente de 0,9:1 a 1,1:1, si bien pueden utilizarse, si se desea, proporciones que se salen de estas gamas.

10. El conformado de la composición de la presente invención, o el conformado ulterior cuando la composición se encuentra ya en forma de un artículo conformado de perfil simple, puede efectuarse, por ejemplo, mediante conformado en vacío, mediante moldeo por soplado o mediante moldeo por compresión o, cuando el artículo de perfil simple es suficientemente flexible, se puede conformar simplemente envolviendo el artículo sobre un molde. Una vez conformada la composición, o una vez conformado adicionalmente el artículo de perfil simple, 15. el artículo conformado resultante puede convertirse en un artículo rígido exponiendo el artículo a una radiación de una longitud de onda que active al catalizador fotosensible y que realice la copolimerización del monómero etilénicamente insaturado con el poliéster etilénicamente insaturado. 20. 25. 30.



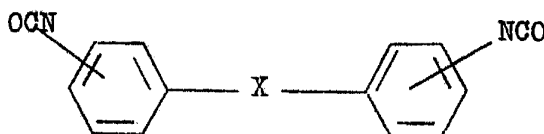
5. Cuando el artículo no es capaz de retener su forma sin ayuda después de que ha sido efectuado el conformado, el artículo deberá forzarse a la forma deseada. Evidentemente, debe ser posible, cuando el artículo es forzado de este modo, que la radiación que activa el catalizador fotosensible choque con la superficie del artículo. El artículo no deberá encontrarse en un molde opaco, siendo conveniente, por ejemplo, mantener el artículo en un conformador de vacío o en una plantilla y retener el artículo sobre el conformador o en la plantilla durante la exposición del artículo a la radiación por lo menos durante un tiempo tal que puede efectuarse una copolimerización suficiente para que el artículo sea capaz de retener su forma.
10. Alternativamente, el artículo puede mantenerse en un molde que sea transparente a la radiación que se utiliza para activar los catalizadores fotosensibles.
15. La radiación que se utiliza para efectuar la copolimerización del monómero etilénicamente insaturado y del poliéster etilénicamente insaturado, deberá tener una longitud de onda que sea absorbida por el catalizador fotosensible, y que active a este último. Puede utilizarse la radiación de luz visible o la radiación ultravioleta, o una combinación de las mismas, por ejemplo, luz solar. Es preferible utilizar luz visible con el fin de que el empleo de los filtros que pueden ser necesarios para proteger al operador de la fuente de radiación en donde se emite la radiación ultravioleta, puedan ser disminuidos o evitados.
20. En los precursores de poliuretano, los grupos reactivos con isocianatos del compuesto polifuncional pueden ser, por ejemplo, grupos  $-OH$ ,  $-COOH$  ó  $-NH_2$ . Por ejemplo, el compues-
- 25.
- 30.



to polifuncional puede ser un poliol, por ejemplo, un poliéter o un poliéster poliol. El compuesto polifuncional puede ser uno o más de los descritos en las Patentes británicas anteriormente mencionadas, cuyas descripciones se incorporan

5. en la presente invención. Similarmente, el poliisocianato que se utiliza en los precursores de poliuretano, puede ser cualquiera de los descritos en las Patentes británicas antes mencionadas si bien, y teniendo en cuenta las propiedades deseables, y en particular la buena combinación de propiedades, del

10. artículo producido completando la reacción de la mezcla de precursores, es preferible que el poliisocianato consista en, o comprenda una parte sustancial de, como mínimo un poliisocianato que tiene la estructura:



15. en donde X es un grupo divalente, en especial un grupo que tiene la estructura -O-, -SO<sub>2</sub>-, ó -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, en donde n es un número entero de 1 a 3, o un derivado hidrocarbilo del mismo. Por ejemplo, el poliisocianato puede ser 4:4'-difenilmetano-diisocianato.

20. El poliéster etilénicamente insaturado de los precursores de la resina de poliéster, contiene preferiblemente grupos reactivos con isocianato. Los grupos reactivos con isocianato adecuados incluyen grupos -OH y -COOH. El poliéster etilénicamente insaturado puede ser uno o más de los descritos

25. en las Patentes británicas antes mencionadas. Análogamente, el monómero etilénicamente insaturado copolimerizable con el



poliéster etilénicamente insaturado puede ser, por ejemplo, un monómero vinílico y puede ser uno o más de los monómeros vinílicos descritos en las Patentes británicas antes mencionadas.

5. La proporción de monómero copolimerizable con el poliéster etilénicamente insaturado con respecto al poliéster etilénicamente insaturado de los precursores de la resina de poliéster curada, puede ser, por ejemplo, del orden de 30 a 90 % en peso de por lo menos un poliéster etilénicamente insaturado hasta 70 a 10 % en peso de por lo menos un monómero copolimerizable con el mismo. Más convenientemente, los citados precursores comprenden de 50 a 70 % en peso de como mínimo un poliéster etilénicamente insaturado y de 50 a 30 % en peso de como mínimo un monómero copolimerizable con el mismo.
- 10.
15. Los precursores de poliuretano pueden ser difuncionales, en cuyo caso, los precursores, si es que han de reaccionar conjuntamente en ausencia de los precursores de resina de poliéster curada, deberán ser capaces de formar un poliuretano lineal. Por otro lado, uno o ambos del compuesto polifuncional y del poliisocianato, de los precursores de poliuretano, pueden tener una funcionalidad superior a dos, en cuyo caso, y si han de reaccionar conjuntamente en ausencia de los precursores de la resina de poliéster curada, deben ser capaces de formar un poliuretano reticulado.
- 20.
25. El catalizador fotosensible puede incluir, por ejemplo, un compuesto de uranilo fotosensible.
- El compuesto de uranilo puede ser una sal de uranilo. Las sales de uranilo adecuadas incluyen, por ejemplo, sales inorgánicas de uranilo, por ejemplo, nitrato de uranilo, sulfato de uranilo y haluros de uranilo, por ejemplo, cloruro de
- 30.

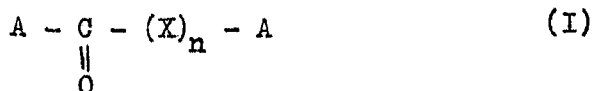


5. uranilo y 2-etilhexilfosfato de uranilo, y las sales de uranilo de ácidos orgánicos, por ejemplo, sales de ácidos monobásicos o dibásicos, por ejemplo, sales de ácido fumárico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido glutárico, ácido benzóico, ácido oxálico o ácido succínico. Cuando el catalizador fotosensible incluye un compuesto de uranilo, entonces el compuesto está convenientemente practicamente libre de agua de cristalización ya que de otro modo puede tener lugar la reacción indeseable con el poliisocianato.

10. La radiación empleada puede tener una longitud de onda del orden de 230 a 600 mμ. Si se desea, la radiación empleada puede tener una longitud de onda en la región visible del espectro solo, es decir, en la gama de 400 a 700 mμ. En este último caso, la reacción puede tener convenientemente una longitud de onda de 400 a 600 mμ.

15. Otros fotosensibilizadores adecuados para utilizarse en el catalizador fotosensible, son los colorantes fotosensibles activables por luz visible, por ejemplo, bengala rosa, eosina, eritrosina y floxina, y disulfuros aromáticos, por ejemplo, disulfuro de difenilo.

20. Como fotosensibilizador útil en el catalizador fotosensible, puede mencionarse un fotosensibilizador que tiene la fórmula:



25. en la que X es >C=O, >CR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> ó >CR<sub>3</sub>OR<sub>4</sub>, en donde R<sub>1</sub> a R<sub>4</sub>, que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno o grupos hidrocarbilo, n es 0 ó 1 y los grupos A, que pueden ser iguales o diferentes, son grupos hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituidos,



siendo los grupos A aromáticos o aromáticos sustituidos cuando n es 1 y X es  $>CR_1R_2$  cuando n es cero.

Cuando los grupos A son grupos hidrocarbilo, entonces éstos pueden ser alifáticos o aromáticos.

5. Dentro del alcance del término grupos alifáticos, se incluyen los grupos cicloalifáticos y alifáticos que llevan sustituyentes aromáticos, es decir, grupos aralquilo. Similarmente, dentro del alcance del término grupo aromático se incluyen los grupos que llevan sustituyentes alquilo, es decir, grupos alcarilo.

10.

El grupo aromático puede ser un grupo aromático bencenoide, por ejemplo, un grupo fenilo o puede ser un grupo cíclico no bencenoide que como se sabe en la técnica posee las características de un grupo aromático bencenoide.

15.

Los grupos A, en especial cuando son aromáticos, pueden llevar grupos sustituyentes diferentes a hidrocarbilo, por ejemplo, halógeno o alcoxi. Alternativamente, los grupos A pueden estar enlazados entre sí para formar un grupo divalente, por ejemplo, un sistema de anillos aromáticos divalentes, fusionado.

20.

Los fotosensibilizadores particularmente preferidos, teniendo en cuenta las velocidades rápidas en las cuales puede copolimerizarse el monómero etilénicamente insaturado con el poliéster etilénicamente insaturado, son  $\alpha$ -dicetonas que tienen la estructura I en donde X es  $>C=O$  y n es 1 y fluorenona. En general, las  $\alpha$ -dicetonas y la fluorenona son capaces de excitarse mediante radiación en la región visible del espectro, es decir, mediante una luz que tiene una longitud de onda superior a  $\mu$ , por ejemplo, en la gama de longitud de onda de 400 a 500  $\mu$ , aunque puede utilizarse una radiación

25.

30.



ultravioleta, o una mezcla de radiación ultravioleta y luz visible. Los fotosensibilizadores de  $\alpha$ -dicetonas adecuados incluyen biacetilo, bencilo,  $\alpha$ -naftilo,  $\beta$ -naftilo, p:p'-tolilo, p:p'-furilo, p:p'-dimetoxibencilo y p:p'-diclorobencilo.

5. Otros fotosensibilizadores adecuados de la estructura I, incluyen benzofenona, benzoina y benzoinalquiléteres, por ejemplo, benzoinmetiléter,  $\alpha$ -naftoína,  $\beta$ -naftoína, p:p'-dimetoxibenzoina, p:p'-diclorobenzoina, fenantraquinona, canforquinona y acenaftenoquinona.

10. Se ha descubierto en especial que cuando el catalizador fotosensible incluye como fotosensibilizador un compuesto de uranilo, o un colorante fotosensible, o un compuesto que tiene la estructura I, la velocidad en la cual puede copolimerizarse el monómero etilénicamente insaturado con el poliéster etilénicamente insaturado puede incrementarse en el caso de que el catalizador fotosensible, en adición al fotosensibilizador, incluya como mínimo un agente reductor capaz de reducir al fotosensibilizador cuando este último se encuentra en estado excitado.

20. Los agentes reductores adecuados incluyen compuestos que tienen la estructura 
$$\begin{array}{c} R \\ | \\ R - M - R \end{array}$$
 en donde M es un elemento

del Grupo Vb de la Tabla Periódica de los Elementos y las unidades R, que pueden ser iguales o diferentes, son átomos de hidrógeno, grupos hidrocarbilo, grupos hidrocarbilo sustituidos o grupos en los cuales dos unidades R junto con el elemento M forman un sistema anular cíclico, no siendo más de dos de las unidades R átomos de hidrógeno, y en donde el elemento M está unido directamente a un grupo aromático R, teniendo al menos uno de los grupos R un grupo - C - unido a M.

25.





La Tabla Periódica de los Elementos indicada anteriormente es la publicada en "Advanced Inorganic Chemistry", 2ª edición, por F A Cotton y G Wilkinson (Interscience 1966).

5. Con preferencia, el agente reductor que tiene la estructura  $R - \overset{R}{\underset{|}{M}} - R$  está libre de grupos aromáticos unidos directamente al elemento M.

El elemento M del agente reductor puede ser, por ejemplo, fósforo o, más preferiblemente, nitrógeno. Si se desea, M puede ser arsénico o antimonio.

10. Los agentes reductores particularmente preferidos incluyen: aminas, por ejemplo, propilamina, n-butilamina, pentilamina, hexilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, di-n-butilamina, dipentilamina, trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tri-n-butilamina, tripentilamina,

15. metacrilato de dimetilaminoetilo, dimetilaminoetanol, dimetilaminopropanol, aminas grasas de cadena larga, por ejemplo,  $C_{18}H_{37}NMe_2$ , N,N'-dimetilánilina y N-metildifenilamina, etilendiamina, trimetilendiamina, tetrametilendiamina, penta-  
20. metilendiamina o hexametilendiamina, ó N-hidrocarbilo, en especial derivados N-alquílicos de los mismos, por ejemplo, N,N,N',N'-tetrametiletetilendiamina.

25. El catalizador fotosensible, el cual se incluye deseablemente en la mezcla de precursores antes de que tenga lugar una cantidad sustancial de reacción de los precursores, puede estar presente convenientemente en una proporción de por ejemplo 0,5 a 5 % en peso de los precursores de la resina de poliéster curada en la mezcla a partir de la cual se deriva la composición de la presente invención. Sin embargo, pueden utilizarse si se desea concentraciones fuera de esta  
30. gama.



5. Así, el fotosensibilizador del catalizador fotosensible está presente convenientemente en la gama de concentraciones antes mencionada y, cuando el catalizador fotosensible incluye un agente reductor, este último puede estar presente convenientemente en dicha gama de concentraciones.

10. Las fuentes adecuadas de radiación que pueden ser empleadas para llevar a cabo la copolimerización del poliéster etilénicamente insaturado y del monómero etilénicamente insaturado, incluyen luz solar, luz azul, tubos fluorescentes y lámparas de haluro de tungsteno.

15. Con el fin de que el artículo preparado a partir de la composición de la presente invención completando la copolimerización del monómero etilénicamente insaturado con el poliéster etilénicamente insaturado, posea un buen balance de propiedades, es preferible que la mezcla de la cual se deriva la composición comprenda precursores de un poliuretano a precursores de una resina de poliéster curada en una proporción en peso del orden de 30 %:70 % a 70 %:30 %, y más preferiblemente en una proporción en peso del orden de 40:60 % a 60:40 %.

20. La composición de esta invención puede incluir también un material fibroso al objeto de que las propiedades del artículo producido a partir de la composición completando la copolimerización del poliéster etilénicamente insaturado y del monómero etilénicamente insaturado, pueda tener propiedades

25. mejoradas, por ejemplo, propiedades de resistencia a los impactos y de flexión, mejoradas. Los materiales fibrosos adecuados incluyen vidrio, por ejemplo, en forma de esterillas, mechas cortadas o copos continuos, asbestos, carbón o fibras de un polímero orgánico, por ejemplo, de nylon o de politereftalato de etileno. El material fibroso puede estar presente

30.



en una proporción de por ejemplo 5 a 60 % e incluso en una proporción del 70 % en peso con respecto al peso total de la fibra y composición, y puede incorporarse en el artículo mediante los métodos ya conocidos en la técnica de la tecnología de resinas reforzadas.

5.

La composición de la presente invención puede incluir también un material de carga particulado, por ejemplo, talco, arena, dióxido de titanio, arcillas y carbonato cálcico. Convenientemente, el material particulado está presente en una proporción del orden del 5 al 60 % e incluso del 70 % en peso, con respecto al peso total del material particulado y composición.

10.

La composición puede contener tanto material fibroso como material de carga particulado.

15.

Cuando la composición contiene un material fibroso o una carga particulada, deberá elegirse un catalizador fotosensible que se active por la radiación que tiene una longitud de onda que no sea absorbida en un grado excesivo por la fibra o carga presente en la composición. Preferiblemente, la fibra o carga deberán ser transparentes a la radiación a una longitud de onda que active al catalizador fotosensible. Cuando la fibra o carga absorbe la radiación ultravioleta pero absorbe poca o ninguna radiación en la región visible del espectro, son especialmente útiles, en las composiciones de esta invención, aquellos catalizadores fotosensibles que son activados por la luz visible, por ejemplo, los compuestos de  $\alpha$ -dicetonas, de fluorenona y de uranilo.

20.

25.

La composición de esta invención puede incluir también pigmentos colorantes, antioxidantes, antiozonantes, estabilizadores de rayos ultravioletas y agentes de desprendimiento

30.

410192



de los moldes.

Las composiciones son útiles en la producción de artículos, por ejemplo, cajas, tanques, por ejemplo, tanques de agua, bandejas, paneles para paredes y tablas. Las composiciones pueden utilizarse como un material de reparación, por ejemplo, pueden utilizarse en el tapado de agujeros, por ejemplo, en recipientes y en carrocerías de automóviles.

5.

A continuación, se ilustra la invención mediante los siguientes ejemplos, en los cuales todas las partes se expresan como partes en peso.

10.

EJEMPLO 1

En un recipiente de reacción, se cargan 32 partes de 4:4'-difenilmetanodiisocianato y se calienta a una temperatura de 50°C hasta obtener un color claro.

15.

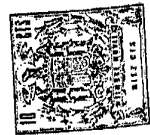
Se añade un catalizador fotosensible, de 0,96 partes de bencilo y 1,92 partes de metacrilato de dimetilaminoetilo, a una mezcla de 29,8 partes de un poliéster etilénicamente insaturado y 18,2 partes de estireno, y la mezcla se calienta a 50°C, mezclándose entonces con el 4:4'-difenilmetanodiisocianato. El poliéster tiene un índice hidroxilo de 40,4 mg KOH g<sup>-1</sup> y un índice de acidez de 4,5 mg KOH g<sup>-1</sup> y fué formado por la condensación de propilenglicol, ácido fumárico y ácido isoftálico (proporción ácido fumárico:ácido isoftálico de 3:1).

20.

25.

A la solución así formada se añaden 43 partes de gliceroloxipropilado que tiene un peso molecular de 600. Se añaden a la solución 0,1 partes de dilaurato de dibutilestano y la solución, que contiene 61 % en peso de precursores de poliuretano y 39 % en peso de precursores de resina de poliéster curada, se desgasifica conectando a una fuente de vacío

30.



5. el recipiente de reacción que contiene la solución. La solución desgasificada se carga en un molde formado por un par de placas de cristal de 30,48 cm x 30,48 cm separadas por una empaquetadura de caucho de neopreno de 12,7 mm de ancho por 4,7 mm de espesor, cargándose la solución al molde a través de un pequeño hueco existente en la empaquetadura.

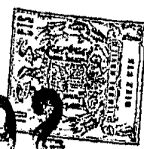
10. El hueco de la empaquetadura se tapona y se deja reposar el molde a temperatura ambiente, en la oscuridad, durante 16 horas, con el fin de permitir la reacción entre el poliéster etilénicamente insaturado, el 4:4'-difenilmetanodisocianato y el glicerol oxipropilado.

15. A continuación, se abre el molde y se separa del mismo la lámina resultante. La lámina era flexible y no pegajosa y pudo moldearse mediante conformado en vacío, o mediante su manejo a la forma deseada.

20. Ciertas muestras de la lámina, extraídas del molde, fueron expuestas a cierto número de distintas fuentes luminosas, al objeto de producir una lámina rígida. En la Tabla 1, se suministran los tiempos necesarios para producir láminas rígidas a partir de láminas flexibles y plegables tras la exposición de las mismas a cierto número de distintas fuentes luminosas.

TABLA 1

	<u>Fuente luminosa</u>	<u>Tiempo para producir una lámina rígida</u>
25.	Luz solar directa	2 horas
	Luz del día, pero no luz solar directa	6 horas
	Lámpara de haluro de tungsteno de 1 kw <sup>SE</sup>	2 horas
	Tubos fluorescentes azules de 8 x 20 w <sup>SE</sup>	1 hora
	Tubos fluorescentes ultravioletas de 10 x 20 w <sup>SE</sup>	½ hora



- \* Suministrados por Thorn Lighting Ltd., con luz visible con una emisión máxima a 500-600 mμ.
- \*\* Suministrados por Thorn Lighting Ltd, con luz principalmente visible con una emisión máxima a 430 mμ e incluyendo una pequeña proporción de radiación ultravioleta.
- \*\*\* Suministrados por Thorn Lighting Ltd. con radiación ultravioleta con una emisión máxima a 350 mμ.

T A B L A 2

Catalizador fotosensible	Tiempo para producir una lámina rígida tras la exposición a la fuente luminosa				
	Luz solar directa	Luz del día, pero no luz solar directa	Lámpara de haluro de tungsteno de 1 kw	Tubos fluorescentes azules de 8 x 20 w	Tubos fluorescentes ultravioletas de 60 x 20 w
0,096 partes de fluorenona 1,92 partes de metacrilato de dimetilaminoetilo	2 horas	6 horas	2 horas	1 hora	½ hora
0,96 partes de cloruro de uranilo 1,92 partes de metacrilato de dimetilaminoetilo	2 horas	6 horas	2 horas	1 hora	½ hora
1,92 partes de biacetilo	4 horas	10 horas	4 horas	3½ horas	1½ horas
0,096 partes de fluorenona* 1,92 partes de metacrilato de dimetilaminoetilo	4 horas	10 horas	4 horas	3½ horas	1½ horas

\* La solución cargada al molde contenía 0,48 partes de un pigmento azul vendido en el Crystic blue (Scott Bader and Company Ltd.)



410192

EJEMPLO 2

5. Se siguió el procedimiento del ejemplo 1 excepto que se cambió la naturaleza del catalizador fotosensible. Al igual que en el ejemplo 1, las láminas resultantes eran no pegajosas, plegables y flexibles y pudieron moldearse mediante conformado en vacío o mediante su manejo en la forma deseada. En la Tabla 2, se registran los tiempos necesarios para producir láminas rígidas a partir de las láminas plegables y flexibles que contienen distintos catalizadores fotosensibles, tras la exposición de las láminas a cierto número de distintas fuentes luminosas.

EJEMPLO 3

15. Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, con la excepción de que se utilizaron 0,96 partes de benzoínmetiléter como catalizador fotosensible, siendo la lámina no pegajosa, flexible y plegable, producida de un espesor de 1,524 mm.

20. La lámina fué moldeada por conformado en vacío. En la Tabla 3 se suministran los tiempos necesarios para producir láminas rígidas a partir de las láminas plegables y flexibles tras la exposición de dichas láminas a cierto número de distintas fuentes luminosas.

TABLA 3

<u>Fuente luminosa</u>	<u>Tiempo para producir una lámina rígida</u>
------------------------	---

Luz solar directa	4 horas
25. Tubos fluorescentes azules de 8 x 20 w	$\frac{1}{2}$ hora
Tubos fluorescentes ultravioletas de 60 x 20 w	5 minutos

EJEMPLO 4

30. Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, excepto

410192



5. que se utilizaron 1,2 partes de benzoína como catalizador fotosensible y se emplearon 17 partes de 4:4'-difenilmetanodisocianato, 23 partes de glicerol oxipropilado de peso molecular 600, 47,4 partes del poliéster etilénicamente insaturado empleado en el ejemplo 1, 12,6 partes de estireno y 0,1 partes de dilaurato de dibutilestano. La solución se cargó en un molde que contenía 40 % en peso de precursores de poliuretano y 60 % en peso de precursores de resina de poliéster curada.

10. La lámina flexible y plegable de 1,524 mm de espesor, extraída del molde, era no pegajosa, flexible y plegable y pudo moldearse mediante conformado en vacío o mediante su manejo a la forma deseada. Una muestra de la lámina fué expuesta a la radiación de tubos fluorescentes ultravioletas de 60 x 20 w y se curó a una lámina rígida en el espacio de 4 minutos.

15. EJEMPLO 5

20. Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, con la excepción de que el 4:4'-difenilmetanodisocianato fué reemplazado por 21,5 partes de hexametilendiisocianato y la solución desgasificada se dejó reposar en un molde durante 7 días, en la oscuridad, a temperatura ambiente, con el fin de permitir la reacción entre el poliéster etilénicamente insaturado, el hexametilendiisocianato y el glicerol oxipropilado. La solución contenía 57,5 % en peso de precursores de poliuretano y 42,5 % en peso de precursores de resina de poliéster curada.

25. El tiempo necesario para producir una lámina rígida a partir de la lámina no pegajosa, plegable y flexible, resultante, tras la exposición a tubos fluorescentes azules de 8 x 20 w, fué de 15 minutos.



410192

EJEMPLO 6

5. Se siguió el procedimiento del ejemplo 1 para producir una lámina, excepto que el poliéster empleado en el ejemplo 1 fué reemplazado por 24 partes de un poliéster que tiene un índice de acidez de  $35 \text{ mg KOH g}^{-1}$ , el cual se formó por condensación de bisfenol-A oxipropilado y ácido fumárico, el estireno se reemplazó por 24 partes de viniltolueno, el metacrilato de dimetilaminoetilo se reemplazó por 1,92 partes de N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, y la empaquetadura del molde tenía un espesor de 3,17 mm. La solución contenía 61 % en peso de precursores de poliuretano y 39 % en peso de precursores de resina de poliéster curada.

10. La lámina no pegajosa, flexible y plegable, resultante, fué conformada a la forma de un cilindro, se sujetó en su sitio y se irradió con una lámpara de 400 w (MBI PAR 64, Thorn Lighting Ltd.) la cual emitía luz visible que contenía una pequeña proporción de radiación ultravioleta. Después de una irradiación durante 1 hora, se había formado un cilindro rígido.

20. EJEMPLO 7

25. Se siguió el procedimiento del ejemplo 1 para producir una lámina a partir de una mezcla de 70 % en peso de precursores de poliuretano y 30 % en peso de precursores de resina de poliéster curada, con la excepción de que se utilizaron 18,6 partes del poliéster, 11,4 partes de estireno, 28,2 partes de 4:4'-difenilmetanodisocianato y 41,8 partes de glicerol oxipropilado y, en lugar del metacrilato de dimetilaminoetilo, se emplearon 1,92 partes de dimetilaminoetanol.

30. La lámina no pegajosa, flexible y plegable, resultante, se envolvió sobre un molde conformado en media naranja



y se irradió siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 6, durante 5 horas, para producir un artículo rígido en forma de media naranja.

EJEMPLO 8

5. Se siguió el procedimiento del ejemplo 7 para producir una lámina a partir de una mezcla de 30 % en peso de precursores de poliuretano y 70 % en peso de precursores de resina de poliéster curada, excepto que se emplearon 43,4 partes del poliéster, 26,6 partes de estireno, 13,6 partes de 4:4'-difenilmetanodiisocianato y 16,4 partes de glicerol oxipropilado y, con el fin de producir la lámina no pegajosa, flexible y plegable, se dejó reposar la mezcla en la oscuridad, en el molde, durante 2 días, a temperatura ambiente, tras lo cual se calentó en la oscuridad, durante 2 horas, a 70°C.

10. La lámina extraída del molde se moldeó e irradió durante 3/4 de hora siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 7, para producir un artículo rígido en forma de media naranja.

EJEMPLO 9

15. Se siguió el procedimiento del ejemplo 1 para producir una lámina a partir de una mezcla de 50 % en peso de precursores de poliuretano y 50 % en peso de precursores de resina de poliéster curada, excepto que se utilizaron 16,7 partes de toluenodiisocianato (en lugar de 4:4'-difenilmetanodiisocianato), 31 partes del poliéster, 19 partes de estireno, 33,3 partes de glicerol oxipropilado y 1,92 partes de dimetilamino-propan-1-ol (en lugar del metacrilato de dimetilamino-etilo).

20. La lámina no pegajosa flexible y plegable, resultante, se moldeó fácilmente. Una muestra de la lámina se colocó

30.

en medio de dos lámparas, tales como las utilizadas en el ejemplo 6, colocadas a una distancia entre sí de 1,5 m, y se irradió durante 3 horas para producir una lámina rígida.

EJEMPLO 10

5. Se siguió el procedimiento del ejemplo 1 para producir una lámina a partir de una mezcla de 60 % en peso de precursores de poliuretano y 40 % en peso de precursores de resina de poliéster curada, excepto que se utilizaron 33,9 partes del 4:4'-difenilmetanodisocianato, 1,92 partes de dimetilaminoetanol (en lugar del metacrilato de dimetilamino-  
 10. etilo), 24,8 partes del poliéster, 15,2 partes de estireno y 26,1 partes de un poliéster polioliol con un índice de acidez de 1 mg KOH g<sup>-1</sup> y un índice hidroxilo de 545 mg KOH g<sup>-1</sup> y formado por condensación de ácido adípico, glicerol y dietilenglicol  
 15. en una proporción molar de 3:1,23:6,7.

Una muestra de la lámina no pegajosa, flexible y plegable, resultante, se moldeó en forma de bandeja con un reborde de 12,7 mm de altura, se sujetó la bandeja en su sitio y se irradió siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo  
 20. 9, durante 1 hora, para producir una bandeja rígida.

EJEMPLO 11

25. Se mezclaron totalmente, a temperatura ambiente, 46,5 partes del poliéster empleado en el ejemplo 1, 28,5 partes de estireno, 43 partes de glicerol oxipropilado y 37,5 partes de carbonato cálcico. A la mezcla se añadieron 1,92 partes de dimetilaminoetanol, 0,96 partes de bencilo, 0,01 partes de dilaurato de dibutilestaño y 32 partes de 4:4'-difenilmetanodisocianato (previamente calentado a 50°C) y, siguiendo el procedimiento del ejemplo 1, se formó una lámina  
 30. no pegajosa, flexible y plegable.



La lámina se formó a partir de una mezcla de 50 % en peso de precursores de poliuretano y 50 % en peso de precursores de resina de poliéster curada.

5. La lámina se conformó en forma de bandeja siguiendo el procedimiento del ejemplo 10 y fué irradiada mediante el procedimiento descrito en el ejemplo 9, durante 1 hora, para producir una bandeja rígida.

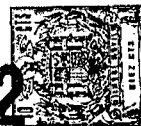
EJEMPLO 12

10. Se siguió el procedimiento del ejemplo 1 para producir una mezcla de 32 partes de 4:4'-difenilmetanodisocianato, una parte de bencilo, 2 partes de dimetilaminoetanol (en lugar del metacrilato de dimetilaminoetilo), 24 partes del poliéster empleado en el ejemplo 6 (en lugar del poliéster usado en el ejemplo 1), 24 partes de estireno, 43 partes de
15. glicerol oxipropilado y 0,1 partes de dilaurato de dibutilestaño. Se desgasificaron 24 partes de la mezcla resultante que contenía 61 % en peso de precursores de poliuretano y 39 % en peso de precursores de resina de poliéster curada y se vertió sobre una lámina de película de politereftalato de etileno
20. sobre una placa de cristal. Sobre la mezcla, se colocaron 8 partes de esterilla de vidrio de cabo cortado (FG 3001 Fibreglass Ltd.) y en la parte superior de la mezcla se colocó una película de politereftalato de etileno y una placa de cristal.

25. Después de reposar en la oscuridad a temperatura ambiente, durante 16 horas, se recuperó una lámina no pegajosa, flexible y plegable la cual se irradió siguiendo el procedimiento del ejemplo 6 para producir una lámina rígida.

N O T A

30. Descrita 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

5. corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con el nº 60.396/71 de 29 de diciembre de 1.971, acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES FOTOPOLIMERIZABLES; caracterizándose por lo siguiente:

15. 1.- Procedimiento para la obtención de composiciones fotopolimerizables, caracterizado porque comprende hacer reaccionar parcialmente una mezcla de (a) los precursores de un poliuretano que comprenden como mínimo un compuesto polifuncional capaz de reaccionar con grupos isocianato y al menos un poliisocianato, y (b) los precursores de una resina de poliéster curada que comprenden como mínimo un poliéster etilénicamente insaturado copolimerizable con el mismo; estando presentes (a) y (b) en la mezcla en una proporción en peso (a):(b) de 5%:95% a 95%:5%, y haciéndose reaccionar la mezcla en un grado tal que se produce una composición manipulable capaz de ser conformada, conteniendo la composición como mínimo un catalizador fotosensible capaz de iniciar la copolimerización del poliéster etilénicamente insaturado y del monómero etilénicamente insaturado tras la exposición de la composición a una radiación.

25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los precursores de poliuretano están prácticamente libres de insaturación etilénica.

30.



5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque en los precursores de la resina de poliéster curada, las moléculas de poliéster etilénicamente insaturadas contienen como mínimo dos grupos reactivos con grupos isocianato.
- 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición se conforma en un artículo de perfil simple capaz de ser ulteriormente conformado.
10. 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el artículo conformado capaz de ser ulteriormente conformado se encuentra en forma de una lámina.
15. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la mezcla, los precursores de poliuretano y los precursores de resina de poliéster curada están presentes en una proporción en peso de 30%: 70% a 70%:30%.
20. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se incorpora como mínimo un material fibroso.
25. 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el material fibroso se incorpora en una proporción del orden de 5 a 70 % en peso con respecto al peso total del material fibroso y composición.
30. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se incorpora como mínimo un material particulado.
- 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el material particulado se incorpora en una proporción del orden de 5 a 70 % en peso con respecto al peso
- [Handwritten signature]*



total del material particulado y composición.

5. 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se hacen reaccionar sustancialmente el poliisocianato, el compuesto polifuncional y el poliéster etilénicamente insaturado, en donde el poliéster contiene grupos reactivos con isocianatos, encontrándose sustancialmente sin copolimerizar el poliéster etilénicamente insaturado y el monómero etilénicamente insaturado.

10. 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador fotosensible está presente en una proporción de 0,5 a 5 % en peso de los precursores de resina de poliéster curada en la mezcla a partir de la cual se deriva la composición.

15. 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador fotosensible incluye como mínimo un compuesto de uranilo como fotosensibilizador.

20. 14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el catalizador fotosensible incluye, como fotosensibilizador, como mínimo una  $\alpha$ -dicetona que tiene la estructura  $A - C - C - A$  en donde el grupo

$$\begin{array}{cc} \parallel & \parallel \\ O & O \end{array}$$

A son grupos hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido.

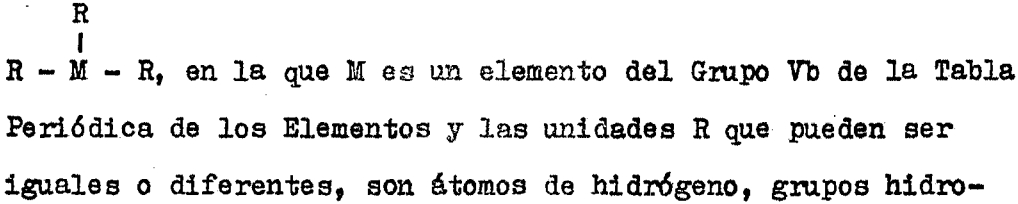
25. 15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque el fotosensibilizador es como mínimo un compuesto elegido entre bencilo y diacetilo.

16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el catalizador fotosensible incluye, como fotosensibilizador, al menos un compuesto elegido entre benzoina y un benzoinalquiléter.

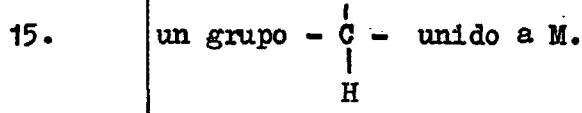


17.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el catalizador fotosensible incluye fluorenona como fotosensibilizador.

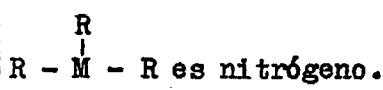
5. 18.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17, caracterizado porque el catalizador fotosensible incluye por lo menos un compuesto que tiene la estructura



10. carbilo, grupos hidrocarbilo sustituidos o grupos en los cuales dos unidades R, junto con el elemento M, forman un sistema anular cíclico, no siendo más de dos de las unidades R átomos de hidrógeno, y en donde el elemento M está unido directamente a un grupo aromático R, teniendo al menos uno de los grupos R



19.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque el elemento M en el compuesto de estructura



20. 20.- Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque el compuesto que tiene la estructura  $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{R} - \text{M} - \text{R} \end{array}$  se elige entre metacrilato de dimetilaminoetilo, dimetilaminoetanol, dimetilaminopropanol y N,N,N',N'-tetrametiletildiamina.

25. 21.- Procedimiento para la obtención de composiciones fotopolimerizables, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.



Esta Memoria consta de 29 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 7 FEB 1930

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y CAÑAS  
p. p. Firmado: L. Costa Fernández