

411970

PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: IOI CASE Q.24785-SPAIN.

Int. Cl.: B 22 C

Memoria Descriptiva F.C. 13-12-75

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES
DE MOLDEO A PARTIR DE PRECURSORES DE POLIURETANO
Y PRECURSORES DE RESINA DE POLIESTER CURADA.

=====

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

=====

Esta invención se relaciona con un procedimiento
para la obtención de una composición de moldeo que puede
ser moldeada a un artículo conformado y que puede ser cura
da después del moldeo.

5. En la Patente británica No. 1.279.673 se ha des

POOR
QUALITY



5. crito, inter alia, un artículo de simple perfil, por ejemplo, una lámina, formada haciendo reaccionar parcialmente una mezcla de los precursores de un poliuretano reticulado que comprende como mínimo un poliisocianato y como mínimo un compuesto polifuncional que contiene grupos reactivos con grupos isocianato, por ejemplo, un poliéster o poliéter poliol, y los precursores de una resina de poliéster curada que comprende como mínimo un poliéster etilénicamente insaturado que contiene al menos dos grupos reactivos con grupos isocianato y
10. como mínimo un monómero etilénicamente insaturado copolimerizable con el poliéster. En la mezcla por lo menos uno de los componentes de compuesto polifuncional y poliisocianato tiene una funcionalidad superior a 2. El artículo se forma por reacción del compuesto polifuncional y poliisocianato conjuntamente y con el poliéster etilénicamente insaturado, convenientemente hasta completarse la reacción, pero por lo menos hasta un grado tal que se produzca un artículo moldeable, manejable, de simple perfil, por ejemplo una lámina. El artículo de simple perfil puede conformarse adicionalmente y puede curarse
15. a un artículo rígido por copolimerización del monómero etilénicamente insaturado con los grupos etilénicamente insaturados del poliéster.

25. Aunque el artículo moldeable de simple perfil puede conformarse adicionalmente antes de su empleo final, por ejemplo por conformado en vacío, moldeo por compresión o por envoltura sobre un molde, se ha encontrado que puede experimentarse cierta dificultad a la hora de conformar el artículo en un gran grado, por ejemplo, puede ser difícil estirar profundamente el artículo por conformado en vacío. Similarmente, cuando el artículo de simple perfil es moldeado por compresión,
- 30.



puede resultar difícil hacer que el material del artículo fluya en el grado requerido cuando se desea un artículo de una forma muy compleja. La dificultad experimentada a la hora de hacer que el artículo fluya en un grado amplio puede ser debida a la presencia en el artículo de una red reticulada formada por reacción del compuesto polifuncional, poliisocianato y poliéster etilénicamente insaturado.

5.

Se ha encontrado ahora que puede formarse una composición de moldeo, la cual puede ser un artículo conformado de simple perfil, y que posee características de moldeo deseables, a partir de una mezcla de los precursores de un poliuretano reticulado y los precursores de una resina de poliéster curada, asegurando que la proporción de compuesto polifuncional y poliéster etilénicamente insaturado a poliisocianato, en la mezcla de precursores, se encuentre en una gama cuidadosamente seleccionada. La composición de moldeo de la presente invención, en general, es más fácilmente moldeable que la composición descrita en la mencionada patente británica. En particular, la composición de la presente invención puede conformarse más fácilmente en artículos de perfil complejo y, cuando la composición se conforma por moldeo por compresión, es necesario en general aplicar presiones menores, y con frecuencia considerablemente inferiores a las presiones necesarias para conformar la composición descrita en la patente antes mencionada.

10.

15.

20.

25.

En adición, además de que la composición de la presente invención no es en general ni demasiado dura ni demasiado rígida para que no pueda conformarse fácilmente, no es también en general tan flexible que sea pegajosa y difícil de manejar.

30.

En la patente antes mencionada, los artículos de



perfil simple son formados a partir de una mezcla de los pre-
cursores de un poliuretano reticulado y los precursores de una
resina de poliéster curada en la cual la relación de grupos
reactivos con isocianatos en el compuesto polifuncional y poli-
5. éster etilénicamente insaturado a grupos isocianato en el poli-
isocianato, es con preferencia de 1:1 sustancialmente y en
cualquier caso es generalmente del orden de 0,8:1 a 1,1:1.

Sorprendentemente, se ha encontrado que en las com-
posiciones de la presente invención la relación de grupos reac-
10. tivos con isocianato en el compuesto polifuncional y poliéster
etilénicamente insaturado a grupos isocianato en el poliiso-
cianato, se encuentra al margen de las relaciones descritas en
la patente ya citada y de las relaciones que hasta el presente
se creían necesarias en la técnica de la química de los poli-
15. uretanos.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona
una composición de moldeo formada a partir de una mezcla que
comprende:

(a) De 5 a 95 % en peso de los precursores de un
20. poliuretano que comprende como mínimo un compuesto polifun-
cional conteniendo grupos reactivos con grupos isocianato y
como mínimo un poliisocianato, siendo las funcionalidades de
los compuestos polifuncionales y de los poliisocianatos del
orden de 2 a 5 y preferiblemente del orden de 2 a 4, y siendo
25. superiores a 2 las funcionalidades de por lo menos uno de los
compuestos polifuncionales y/o por lo menos uno de los poli-
isocianatos, y

(b) De 95 a 5 % en peso de los precursores de una
resina de poliéster curada que comprende como mínimo un poli-
30. éster etilénicamente insaturado y como mínimo un monómero



etilenicamente insaturado copolimerizable con los grupos etilenicamente insaturados del poliéster, haciéndose reaccionar conjuntamente el compuesto polifuncional y el poliisocianato y con el poliéster etilenicamente insaturado, cuando el poliéster contiene grupos reactivos con isocianato, en un grado tal que se obtenga una composición moldeable manejable, siendo elegidas las proporciones de compuesto polifuncional, poliisocianato y poliéster etilenicamente insaturado en la mezcla de modo que

- 5. (i) el número de moles de grupos reactivos con isocianato en el compuesto polifuncional más el poliéster etilenicamente insaturado, donde el poliéster contiene grupos reactivos con isocianato, esté en exceso al número de moles de grupos isocianato en el poliisocianato y la relación Y, es decir $\frac{1}{2} (\alpha - 1)$, en donde α son los moles de grupos reactivos con isocianato en el compuesto polifuncional más poliéster etilenicamente insaturado dividido por los moles de grupos isocianato, es del orden de X -0,15 a X +0,15, ó
- 10. (ii) el número de moles de grupos isocianato en el poliisocianato esté en exceso al número de moles de grupos reactivos con isocianato en el compuesto polifuncional más poliéster etilenicamente insaturado, cuando el poliéster contiene grupos reactivos con isocianato, y la relación Z, es decir $\frac{1}{2} (1 - 1)$ es del orden de X -0,15 a X +0,15, en donde X es:

$$\frac{\text{funcionalidad media de los poliisocianatos} - 2}{2} + \frac{\text{funcionalidad media de los compuestos polifuncionales reactivos con isocianato} - 2}{2}$$

Aunque no es necesario que el poliéster etilenicamente insaturado contenga grupos que sean reactivos con iso-

30.



cianato, es preferible que el poliéster contenga dichos grupos; por ejemplo el poliéster puede contener en cada molécula por lo menos dos de dichos grupos.

5. Preferiblemente, los precursores de poliuretano están sustancialmente libres de insaturación etilénica.

10. Convenientemente, la mezcla a partir de la cual se prepara la composición de moldeo, es homogénea, es decir, no contiene una separación grosera de fases visible a simple vista, aunque no se excluye la presencia de cierta bruma en la mezcla.

15. La composición de moldeo se forma por reacción del compuesto polifuncional y poliisocianato conjuntamente y con el poliéster etilénicamente insaturado, cuando el poliéster contiene grupos reactivos con isocianato, siendo elegido el grado de reacción de modo que se obtenga una composición de moldeo con la consistencia deseada. La reacción deberá efectuarse en un grado tal que se produzca una composición moldeable y manejable, es decir una composición que puede conformarse fácilmente pero que no sea tan viscosa que no puede manejar

20. se convenientemente. Con preferencia, la composición no es pegajosa. Al objeto de preparar dicha composición moldeable y fácilmente manejable, la citada reacción puede efectuarse adecuadamente prácticamente hasta su completamiento, es decir, cuando el poliisocianato está presente en exceso, se hacen

25. reaccionar con preferencia y de modo sustancial aquellos grupos del compuesto polifuncional y del poliéster etilénicamente insaturados que son capaces de reacción con el poliisocianato. Similarmente, cuando el compuesto polifuncional y el poliéster etilénicamente insaturado están presentes en exceso, el poli-

30. isocianato se hace reaccionar con preferencia sustancialmente



con aquellos grupos del compuesto polifuncional y poliéster que son capaces de reacción con el poliisocianato. Más adelante se discutirá el control de la reacción del poliisocianato con el compuesto polifuncional y opcionalmente con el poliéster etilénicamente insaturado.

5.

Es preferible que en la composición de moldeo, el monómero etilénicamente insaturado y el poliéster etilénicamente insaturado no se copolimerice en un grado significativo, si bien puede efectuarse cierta copolimerización a condición de que no tenga un efecto indebidamente adverso sobre la capacidad de moldeo de la composición.

10.

La composición de moldeo, que puede estar convenientemente en forma de una lámina, puede conformarse si se desea a un artículo de perfil más complejo y la reacción de curado, por lo cual se quiere dar a entender la copolimerización del poliéster etilénicamente insaturado y monómero etilénicamente insaturado de la composición, puede ser efectuada para producir un artículo curado.

15.

Por el término "funcionalidad de los compuestos polifuncionales reactivos con isocianato y funcionalidad de los poliisocianatos, se quiere dar a entender, respectivamente, el número medio de grupos reactivos con grupos isocianato por molécula de compuesto polifuncional y el número medio de grupos isocianato por molécula de poliisocianato. Por ejemplo, cuando el poliisocianato comprende una mezcla de compuestos de distinta funcionalidad, la funcionalidad media del poliisocianato en la mezcla puede calcularse a partir de las proporciones molares de los isocianatos en la mezcla y de la funcionalidad de cada isocianato. Por ejemplo, en una mezcla de un mol de un triisocianato y un mol de un diisocianato, la funcionalidad

20.

25.

30.



media del poliisocianato en la mezcla, será de 2,5. Similarmente, en una mezcla de 2 moles de un trisocianato y un mol de un diisocianato, la funcionalidad media del poliisocianato en la mezcla de los mismos, será de 2,67.

5. Puesto que la funcionalidad de por lo menos uno de los compuestos polifuncionales y/o de los poliisocianatos es al menos de 2, los precursores de poliuretano son aquellos capaces de formar un poliuretano reticulado.

10. Por el término moles de grupos isocianato se quiere dar a entender el número total de moles de grupos isocianato en los poliisocianatos de la mezcla. Por ejemplo, en un mol de un trisocianato existen tres moles de grupos isocianato y en una mezcla de un mol de un diisocianato y un mol de un trisocianato existen cinco moles de grupos isocianato.

15. Al referirse a grupos reactivos con isocianato, o grupos reactivos con isocianato, se quiere dar a entender grupos del compuesto polifuncional, y opcionalmente del poliéster etilénicamente insaturado, que son capaces de reaccionar con isocianato y que reaccionar con el isocianato bajo las

20. condiciones empleadas en las preparaciones de la composición de moldeo. El compuesto polifuncional debe contener dichos grupos reactivos con isocianato y tienen una funcionalidad del orden de 2 a 5. Por ejemplo, cuando el compuesto polifuncional contiene grupos hidroxilo, por ejemplo cuando el compuesto

25. polifuncional es un poliéster o un poliéter poliol, se sabe que dichos grupos reaccionan fácilmente con grupos isocianato incluso a temperatura ambiente y de este modo, cuando la composición de moldeo se produce por reacción a temperatura ambiente, los grupos hidroxilo del poliéster o poliéter poliol

30. serán grupos reactivos con isocianato. Similarmente, cuando

- el poliéster etilénicamente insaturado contiene grupos hidroxilo, los grupos hidroxilo reaccionarán con el poliisocianato, incluso a temperatura ambiente, y de este modo serán grupos reactivos con isocianato. Por otro lado, el poliéster etilénicamente insaturado puede contener por ejemplo grupos carboxilo que, aunque capaces de reaccionar con grupos isocianato, especialmente a temperaturas elevadas, se sabe que son mucho menos reactivos con grupos isocianato que por ejemplo los grupos hidroxilo, especialmente a temperatura ambiente. Cuando el poliéster contiene dichos grupos carboxilo, estos últimos deberán ser considerados como grupos reactivos con isocianato solamente cuando reaccionan con el poliisocianato bajo las condiciones empleadas en la producción de la composición de moldeo. Por ejemplo, se ha encontrado que cuando la composición de moldeo se produce a partir de una mezcla que incluye un poliéster etilénicamente insaturado conteniendo grupos hidroxilo y carboxilo, entonces, y si la composición se fabrica a una temperatura ambiente o próxima a ésta, solamente los grupos hidroxilo reaccionan en el tiempo necesario para formar la composición de moldeo y de este modo solamente los grupos hidroxilo, y no los carboxilo, son considerados como grupos reactivos con isocianato. Por otra parte, si la composición de moldeo se produce a temperatura elevada, entonces los grupos carboxilo pueden reaccionar con el poliisocianato y si de este modo reaccionan los grupos carboxilo deberán ser también considerados como grupos reactivos con isocianatos. Mediante un simple ensayo puede determinarse si los grupos que son capaces de reaccionar con el poliisocianato reaccionan o no realmente bajo las condiciones empleadas en la producción de la composición de moldeo. Por ejemplo, cuando el poliéster etile-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

411970



- nicamente insaturado contiene grupos hidroxilo y carboxilo y la composición de moldeo se produce a temperatura ambiente, una mezcla del poliéster y poliisocianato empleados en la producción de la composición de moldeo puede almacenarse a
5. temperatura ambiente durante el mismo periodo de tiempo empleado en la producción de la composición de moldeo y la mezcla puede ser analizada, por ejemplo, por espectroscopía infrarroja, al objeto de determinar si los grupos carboxilo del poliéster han reaccionado o no con el poliisocianato.
10. Con el fin de que la composición de moldeo de esta invención pueda ser particularmente adecuada para su ulterior conformado, y en particular para que la composición puede fluir muy fácilmente de modo que puedan obtenerse fácilmente artículos de forma compleja, las relaciones Y ó Z, según sea el caso, son del orden preferentemente de $X - 0,1$ a $X + 0,1$.
15. Las propiedades del artículo curado preparado a partir de la composición de moldeo por copolimerización del monómero etilénicamente insaturado con el poliéster etilénicamente insaturado, dependen de la proporción de precursores de poliuretano a precursores de resina de poliéster curada en la
20. mezcla a partir de la cual se prepara la composición de moldeo y es preferible, al objeto de que el artículo curado pueda tener una buena combinación de propiedades, que la mezcla a partir de la cual se prepara la composición de moldeo comprenda
25. de 10 a 50 % en peso, más preferiblemente de 20 a 40 % en peso, de precursores de poliuretano y de 90 a 50 % en peso, más preferiblemente de 80 a 60 % en peso, de precursores de resina de poliéster curada.
30. Convenientemente, la funcionalidad del compuesto polifuncional y del poliisocianato puede estar comprendida en-



tre 2 y 3, teniendo por lo menos uno de ellos una funcionalidad superior a 2.

5. Los grupos del compuesto polifuncional que son capaces de reaccionar con grupos isocianato, incluyen, por ejemplo, grupos -NH_2 , -OH , y -COOH , y los grupos adecuados del poliéster etilénicamente insaturado incluyen grupos -COOH y -OH , aunque será evidente a partir de la explicación anterior, y cuando el poliéster (o el compuesto polifuncional) contiene grupos carboxilo, estos grupos pueden reaccionar bajo las condiciones empleadas en la preparación de la composición de moldeo solamente si esta última se prepara por reacción a temperatura elevada.

10. Con el fin de ilustrar la invención, se proporciona a continuación un cálculo ilustrativo que muestra como puede calcularse la cantidad de poliisocianato a emplear con cantidades dadas de precursores de resina de poliéster curada y compuesto polifuncional, al objeto de proporcionar una mezcla a partir de la cual puede prepararse una composición de moldeo dentro del alcance de la invención.

15. Precursores de la resina de poliéster curada:

20 g de monómero etilénicamente insaturado,
20 g de poliéster lineal etilénicamente insaturado que tiene un peso molecular de 4.000 y que contiene grupos hidroxilo finales.

20. Número de moles de poliéster etilénicamente insaturado,
0,005 moles.

Número de moles de grupos reactivos con isocianato (hidroxilo) en el poliéster etilénicamente insaturado,
0,01 moles (es decir, dos de dichos grupos por molécula).

411070



Precursores de poliuretano:

40 g de diol de peso molecular 400

Número de moles de diol, 0,1 moles.

Número de moles de grupos reactivos con isocianato (hidroxilo) en el diol, 0,2 moles.

5.

Tg de trisisocianato de peso molecular 300.

La funcionalidad del trisisocianato es 3 y la del diol 2.

De este modo, $X = \frac{3-2}{2} = 0,5$.

Número total de moles de grupos reactivos con isocianato = 0,21.

10.

(i) En el caso en donde los grupos reactivos con isocianato del compuesto polifuncional más poliéster etilénicamente insaturado están presentes en exceso con respecto a los grupos isocianato del poliisocianato, la relación Y viene dada por

15.

$$\frac{1}{2} \left(\frac{0,21}{\text{moles grupos isocianato}} - 1 \right)$$

$Y = X \pm 0,15 = 0,5 \pm 0,15$, es decir 0,35 a 0,65 y más preferiblemente $Y = X \pm 0,1 = 0,5 \pm 0,1$, es decir 0,4 a 0,6. De este modo, el número de moles de grupos isocianato requeridos es igual a 0,124 - 0,0913, más preferiblemente 0,117 - 0,0955.

20.

Puesto que el poliisocianato empleado es un trisisocianato, el número de moles de trisisocianato requerido es de 0,0413 a 0,0304, más preferiblemente de 0,039 a 0,0318 y puesto que el peso molecular del trisisocianato es de 300, deberán emplearse de 12,39 a 9,12 g de trisisocianato y más preferiblemente de 11,7 a 9,55 g.

25.

Debe observarse que en este cálculo ilustrativo, la relación molar de grupos reactivos con isocianato a gru-



pos isocianato, en la mezcla, es del orden de 1:0,59 a 1:0,435, más preferiblemente del orden de 1:0,557 a 1:0,454, es decir considerablemente distinta de la relación de 1:1 aproximadamente que hasta el presente se creía necesario.

5. (ii) En el caso en donde los grupos isocianato del poliisocianato están presentes en exceso con respecto a los grupos reactivos con isocianato del poliéster etilénicamente insaturado más compuesto polifuncional, la relación Z viene dada por

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\text{moles grupos isocianato}}{0,21} - 1 \right)$$

10. $Z = X + 0,15 = 0,50 \pm 0,15$, es decir, 0,35 a 0,65, más preferiblemente $Z = X \pm 0,1 = 0,50 \pm 0,1$, es decir, 0,40 a 0,60. De este modo, el número de moles de grupos isocianato requerido es igual a 0,357 - 0,483, más preferiblemente a 0,378 - 0,462.

15. Puesto que el poliisocianato es un trisocianato, el número requerido de moles de trisocianato es de 0,119 - 0,161, más preferiblemente 0,126 - 0,154, y puesto que el peso molecular del trisocianato es 300, deberán emplearse de 35,7 a 48,3 g de trisocianato, más preferiblemente de 37,8 a 46,2 g.

20. Debe observarse que en este cálculo ilustrativo, la relación de grupos reactivos con isocianato a grupos isocianato, en la mezcla, es del orden de 1:1,70 a 1:2,30, más preferiblemente de 1:1,80 a 1:2,20, es decir considerablemente diferente a la relación que hasta el presente se creía necesario.

25. Los compuestos polifuncionales adecuados incluyen, por ejemplo, polioles, por ejemplo poliéter polioles, y poliésteres, especialmente los poliésteres sustancialmente terminados en grupos hidroxil.
- 30.



- Ejemplos de polioles adecuados incluyen los glicoles que tienen la estructura HO-R-OH en donde R es por ejemplo una cadena alquileo, por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, butano-1:4-diol, pentano-1:5-diol, hexano-1:6-diol, dietilenglicol y dipropilenglicol. Otros polioles adecuados incluyen los polímeros, con preferencia de bajo peso molecular, derivados de glicoles, por ejemplo polietilenglicol, polipropilenglicol y polibutilenglicol. Los polioles adecuados que son trifuncionales e incluso de superior funcionalidad, incluyen, por ejemplo, glicerol, pentaeritritol, neopentilglicol, trialquilol alcanos, por ejemplo trimetilolpropano, trietilolpropano, tributilolpropano y derivados oxialquilados de dichos trialquilol alcanos, en especial los de bajo peso molecular, por ejemplo trimetilolpropano oxietilado y trimetilolpropano oxipropilado.
5. Los gliceroles oxialquilados son también adecuados, por ejemplo derivados oxipropilados de glicerol, en especial los derivados de bajo peso molecular.
10. Los gliceroles oxialquilados son también adecuados, por ejemplo derivados oxipropilados de glicerol, en especial los derivados de bajo peso molecular.
15. Los gliceroles oxialquilados son también adecuados, por ejemplo derivados oxipropilados de glicerol, en especial los derivados de bajo peso molecular.

- Ejemplos de poliésteres adecuados son los condensados de por lo menos un diol de estructura HO-R-OH con al menos un ácido dicarboxílico de estructura HOOC-R-COOH, en donde R es, por ejemplo, una cadena alquileo que puede ser igual o diferente en el diol y en el diácido. Ejemplos adecuados son adipato de polietileno, sebacato de polietileno, glutarato de polietileno, pimelato de polietileno, adipato de polipropileno, sebacato de polipropileno, glutarato de polipropileno y pimelato de polipropileno.
20. Ejemplos adecuados son adipato de polietileno, sebacato de polietileno, glutarato de polietileno, pimelato de polietileno, adipato de polipropileno, sebacato de polipropileno, glutarato de polipropileno y pimelato de polipropileno.
25. Ejemplos adecuados son adipato de polietileno, sebacato de polietileno, glutarato de polietileno, pimelato de polietileno, adipato de polipropileno, sebacato de polipropileno, glutarato de polipropileno y pimelato de polipropileno.

- Los poliésteres adecuados, de funcionalidad superior a 2, pueden prepararse por condensación de uno o más polioles de funcionalidad superior a 2, posiblemente en mezcla con uno o más dioles, con uno o más ácidos dicarboxílicos. Si se desea,
30. Los poliésteres adecuados, de funcionalidad superior a 2, pueden prepararse por condensación de uno o más polioles de funcionalidad superior a 2, posiblemente en mezcla con uno o más dioles, con uno o más ácidos dicarboxílicos. Si se desea,



5. uno o más de los ácidos dicarboxílicos puede reemplazarse por uno o más ácidos carboxílicos de funcionalidad superior a 2. Alternativamente, uno o más ácidos policarboxílicos de funcionalidad superior a 2, posiblemente en mezcla con uno o más ácidos dicarboxílicos, pueden condensarse con uno o más dióles. Los poliésteres de funcionalidad superior a 2, que pueden ser mencionados en particular, incluyen un condensado de ácido adípico con glicerol y etilenglicol o polipropilenglicol, y un condensado de ácido adípico con trimetilolpropano y dietilenglicol o propilenglicol.

10. Teniendo en cuenta las propiedades deseables de los productos derivados de los mismos, y en particular para conseguir un equilibrio óptimo entre resistencia al impacto y temperatura de distorsión térmica, se prefieren los precursores de poliuretano que, si se curan solos en ausencia de los precursores de la resina de poliéster curada, darían un poliuretano reticulado con una temperatura de transición vítrea de por lo menos 25°C, más preferiblemente de por lo menos 35°C.

15. Los expertos en la técnica de la química de los poliuretanos podrán reconocer fácilmente el modo de elegir los precursores de poliuretano que satisfagan el criterio antes mencionado.

20. Con el fin de que el artículo curado producido a partir de la composición de moldeo de esta invención pueda tener una buena combinación de propiedades, y en particular una buena combinación de resistencia al impacto, propiedades flexionales y propiedades térmicas, es preferible, cuando la composición de moldeo se prepara a partir de precursores de poliuretano que comprenden un compuesto difuncional y un poliisocianato con una funcionalidad de 2 a 5, que el compuesto difun-

25.

30.



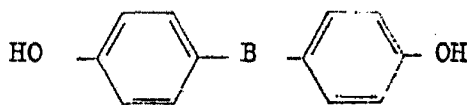
cional proporcione una media no superior a 35 átomos de cadena en las cadenas macromoleculares de la composición.

Por el término átomos en la cadena se quiere dar a entender átomos o grupos que forman parte de las cadenas macromoleculares de la composición excluyendo los átomos o grupos que cuelgan de la cadena y, en el caso en donde las cadenas macromoleculares contienen un grupo cíclico, el número de átomos en la cadena se determina en la vía más corta alrededor de cada anillo.

5.

10.

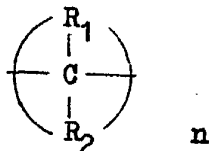
Pueden emplearse también dioles que contienen grupos aromático, por ejemplo dioles que tienen la estructura



I

en donde B es un enlace directo o un grupo divalente, por ejemplo, $-SO_2-$, $-O-$ ó

15.

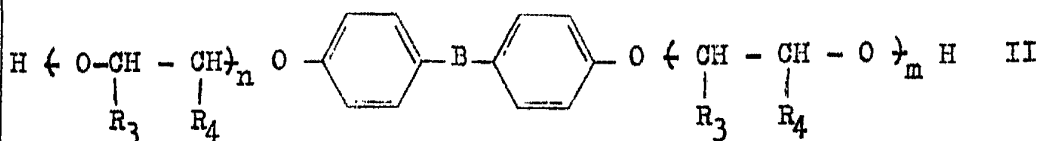


en donde n es un número entero, con preferencia de 1 a 4, y R_1 y R_2 , se eligen entre átomos de hidrógeno y grupos hidrocarbilo, en especial alquilo, por ejemplo metilo.

20.

Teniendo en cuenta las propiedades deseables de los productos curados, producidos a partir de la composición de moldeo, los dioles particularmente preferidos son los derivados oxialquilados de los dioles de estructura I, es decir dioles que tienen la estructura

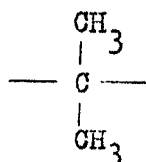
411970



en donde R₃ y R₄ se eligen entre átomos de hidrógeno y grupos hidrocarbilo, con preferencia grupos alquilo, por ejemplo metilo.

5. El valor de n + m es con preferencia tal que las unidades en la composición de moldeo resultante derivadas del diol, proporcionan una media no superior a 35 átomos en cadena en las cadenas macromoleculares de la misma.

10. Un diol preferido que tiene la estructura II es un derivado oxialquilado de 2:2'-bis(p-hidroxifenil)propano, es decir, un diol de estructura II en la cual B es



15. y en la cual n + m es con preferencia no superior a 8, más preferiblemente del orden de 2 a 4. En particular se prefiere el derivado oxipropilado en el cual uno de los radicales R₃ y R₄ es hidrógeno y el otro CH₃, y n + m es un número entero no superior a 8, con preferencia del orden de 2 a 4. Convenientemente n y m son ambos números enteros de 1 a 2.

20. Si se desea, uno o ambos grupos aromáticos del diol de estructuras 1 y 2, puede estar totalmente saturado.

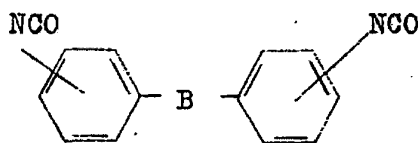
El componente poliisocianato de los precursores de poliuretano, puede ser, por ejemplo, un poliisocianato alifá-



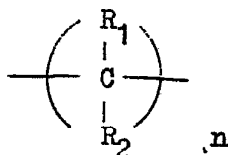
tico, un poliisocianato aromático o un poliisocianato cicloalifático, o puede contener en el poliisocianato por lo menos dos tipos distintos de grupos isocianato seleccionados entre grupos isocianato alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos.

5. Como ejemplos del componente poliisocianato de los precursores de poliuretano, pueden mencionarse 4:4'-diciclohexilmetanodisocianato, pentametilendisocianato, hexametilendisocianato, octametilendisocianato, xililendisocianato, 2:4-toluenodisocianato, 2:6-toluenodisocianato o una mezcla de dichos toluenodisocianatos.
- 10.

Quando se desean productos curados con una elevada resistencia al impacto y buenas propiedades de flexión, un poliisocianato preferido es el que tiene la estructura



15. en la que B es un grupo divalente. B puede ser, por ejemplo, -O-, -SO₂- ó un grupo que tiene la estructura



- en la que 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, por ejemplo metilo. Un diisocianato preferido es 4:4'-difenilmetanodisocianato.
- 20.

Como ejemplo de un poliisocianato que tiene una funcionalidad superior a 2, puede mencionarse una mezcla de 4:4'-difenilmetanodisocianato y otros poliisocianatos que tienen



una funcionalidad isocianato total de 2,7 y vendidos en el comercio como Suprasec DN por Imperial Chemical Industries Limited.

- Si se desea, pueden usarse mezclas de compuestos poli-
5. funcionales que tienen funcionalidades del orden de 2 a 5 y mezclas de poliisocianatos con funcionalidades del orden de 2 a 5, a condición de que la funcionalidad de por lo menos uno de los compuestos polifuncionales y/o la funcionalidad de por lo menos uno de los poliisocianatos sea superior a 2. Así, por
10. ejemplo, los precursores de poliuretano pueden comprender un compuesto polifuncional y un poliisocianato, cada uno de los cuales con una funcionalidad superior a 2; un compuesto difuncional y un poliisocianato que tiene una funcionalidad superior a 2, un compuesto polifuncional que tiene una funcionalidad superior a 2 y un diisocianato; un compuesto difuncional
15. y una mezcla de un diisocianato y un poliisocianato que tiene una funcionalidad superior a 2; un compuesto polifuncional y una mezcla de un diisocianato y un poliisocianato; o una mezcla de un compuesto difuncional y un compuesto polifuncional
20. que tienen una funcionalidad superior a 2 y una mezcla de un diisocianato y un poliisocianato.

- El componente de poliéster etilénicamente insaturado de los precursores de la resina de poliéster curada, puede derivarse, por ejemplo, por esterificación de un ácido dicarboxílico insaturado, o una mezcla de dichos ácidos, con un diol saturado, o una mezcla de dichos dioles, o por esterificación de un ácido dicarboxílico saturado, o una mezcla de dichos ácidos, con un diol insaturado, o una mezcla de dichos dioles. Si se desea, pueden emplearse conjuntamente uno o
- 25.
30. más ácidos insaturados con o en lugar del ácido o ácidos satu-



5. redos, y uno o más dioles insaturados con o en lugar de uno o más dioles saturados. Si es posible, puede utilizarse un anhídrido en lugar del correspondiente ácido dicarboxílico. Pueden emplearse conjuntamente uno o más ácidos carboxílicos de funcionalidad superior a 2 con o en lugar de uno o más ácidos dicarboxílicos. Similarmente, pueden emplearse conjuntamente uno o más polioles de funcionalidad superior a 2 con o en lugar de uno o más dioles.

10. Ejemplos de poliésteres etilénicamente insaturados adecuados son, por ejemplo, los formados por esterificación de ácido o anhídrido maléico, ácido fumárico o ácido itacónico, o mezclas de los mismos con, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, butano-1:4-diol, pentano-1:5-diol, ciclohexano-1:4-diol, glicerol, trimetilolpropano o neopentilglicol,

15. o mezclas de los mismos. Los ácidos saturados adecuados que pueden ser incorporados en los poliésteres etilénicamente insaturados antes descritos, incluyen, por ejemplo, ácido o anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido glutárico o ácido pimélico o

20. mezclas de los mismos. Ejemplos de poliésteres etilénicamente insaturados adecuados que pueden ser mencionados en particular, incluyen un condensado de ácido isoftálico y ácido fumárico con propilenglicol, un condensado de ácido ftálico o anhídrido ftálico y ácido fumárico con propilenglicol, ciclohexano-1:4-diol o neopentilglicol, y un condensado de propilenglicol o

25. bien con ácido fumárico o bien con una mezcla de ácido ftálico o anhídrido ftálico y ácido o anhídrido maléico.

30. Ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados incluyen, por ejemplo, ésteres vinílicos, compuestos vinílicos aromáticos y vinilnitrilos. Los ésteres vinílicos adecua-

411970



5. dos son, por ejemplo, acetato de vinilo y ésteres de ácido acrílico que tienen la fórmula $CH_2 = CH - COOR_5$ en la que R_5 es un grupo alquilo, arilo, alcarilo, aralquilo o cicloalquilo. Por ejemplo, R_5 puede ser un grupo alquilo con 1 a 20, preferentemente 1 a 10 átomos de carbono. Esteres vinílicos particulares que pueden ser mencionados, son, por ejemplo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilatos de n- e iso-propilo, acrilatos de n-, iso- y terc-butilo.

10. Otros ésteres vinílicos adecuados incluyen, por ejemplo, los ésteres de fórmula $CH_2 = C(R_6) COOR_5$, en la que R_6 es metilo y R_5 y R_6 pueden ser iguales o diferentes. Esteres vinílicos particulares que pueden ser mencionados son, por ejemplo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n- e isopropilo, y metacrilato de n-, iso- y terc-butilo.

15. Compuestos vinílicos aromáticos que pueden ser citados incluyen, por ejemplo, estireno y derivados del mismo, por ejemplo, derivados α -alquilo de estireno, tales como α -metilestireno, y viniltolueno.

20. Los vinilnitrilos adecuados son, por ejemplo, acrilonitrilo y derivados del mismo, por ejemplo metacrilonitrilo.

25. Son también adecuados los monómeros etilenicamente insaturados polifuncionales, es decir, los monómeros que contienen dos o más grupos etilenicamente insaturados. Como monómeros adecuados se mencionan, por ejemplo, dimetacrilato de glicol, divinilbenceno y ftalato de dialilo.

30. La mezcla de precursores de poliuretano y precursores de resina de poliéster curada, a partir de la cual se prepara la composición de moldeo, puede incluir un isocianato o isocianatos monofuncionales y/o un compuesto o compuestos mono-



funcionales reactivos con isocianatos, estando presentes el isocianato y los compuestos reactivos con isocianato en proporciones definidas al objeto de que la composición de moldeo pueda tener las características de moldeo deseables.

5. De este modo, en el caso en el cual el número de moles de grupos reactivos con isocianato del compuesto polifuncional más compuesto monofuncional reactivo con isocianato, si está presente, más opcionalmente el poliéster etilénicamente insaturado, es superior al número de moles de grupos isocianato del poliisocianato, más isocianato monofuncional, si está presente, la relación Y' deberá ser igual a $\frac{1}{\alpha} (\alpha' - 1) + \alpha' \beta + \frac{1}{\alpha} \gamma$; en donde α' es igual a los moles de grupos reactivos con isocianato del compuesto polifuncional más poliéster etilénicamente insaturado más compuesto monofuncional reactivo con isocianato, dividido por los moles de grupos isocianato del poliisocianato más isocianato monofuncional; β es igual a los moles de compuesto monofuncional reactivo con isocianato, dividido por los moles de grupos reactivos con isocianato del compuesto polifuncional más poliéster etilénicamente insaturado más compuesto monofuncional reactivo con isocianato; y γ es igual a los moles de isocianato monofuncional, dividido por los moles de grupos isocianato del poliisocianato más isocianato monofuncional.
- 10.
- 15.
- 20.

- Alternativamente, cuando el número de moles de grupos isocianato del poliisocianato, más isocianato monofuncional, si está presente, es superior al número de moles de grupos reactivos con isocianato del compuesto polifuncional más compuesto monofuncional reactivo con isocianato, si está presente, más, opcionalmente, poliéster etilénicamente insaturado, la relación Z' deberá ser igual a $\frac{1}{\alpha} (\alpha' - 1) + \alpha' \beta + \frac{1}{\alpha} \gamma$.
- 25.
- 30.



Y' y Z' se encuentran en la gama $X \pm 0,15$, con preferencia en la gama $X \pm 0,1$, en donde X se define como anteriormente.

5. Los compuestos monofuncionales adecuados, reactivos con grupos isocianato, incluyen, por ejemplo, alcoholes y aminas, por ejemplo alcoholes que tienen la estructura R_7OH , en donde R_7 es un grupo alquilo, por ejemplo con 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo cicloalquilo. Otros compuestos monofuncionales son los compuestos de estructura R_7NH_2 . Similarmente,
10. el isocianato monofuncional debe ser un isocianato de estructura R_7NCO .

15. La composición de moldeo de esta invención puede incluir un material de refuerzo fibroso para que las propiedades de los artículos curados preparados a partir de la composición de moldeo, puedan ser mejoradas, en particular para mejorar la resistencia al impacto y las propiedades flexionales.

20. La cantidad de material fibroso a incorporar en la composición dependerá de la mejora deseada en la propiedad particular del artículo curado conformado producido a partir de la composición. En general será suficiente de 5 a 50 % e incluso 70 % de material fibroso en peso con respecto al peso total de material fibroso y composición. Cuando se desea efectuar una mejora sustancial en las propiedades, es preferible una cantidad de 20 a 50 % en peso de material fibroso.

25. Los materiales fibrosos pueden incorporarse en la composición por medios que serán evidentes a los expertos en la técnica de resinas reforzadas y deberán combinarse con la mezcla de precursores cuando haya tenido lugar poca o ninguna reacción.

30. Los materiales de refuerzo fibrosos adecuados inclu-



yen fibras de cristal, asbestos y carbón y fibras de materiales poliméricos orgánicos, por ejemplo nylon o tereftalato de polietileno.

5. Las fibras de vidrio pueden ser de cualquier forma adecuada, por ejemplo en forma de un mat, cintas, fibras continuas o rovings cortados. Cuando se utilizan rovings cortados, éstos tienen con preferencia una longitud de por lo menos 6,35 mm.

10. La composición puede incluir también pigmentos y estabilizadores, por ejemplo antioxidantes, antiozonantes y estabilizadores ultravioletas, y materiales de refuerzo particulados, por ejemplo talco, mica, carbonato cálcico, alúmina y negro de humo.

15. Cuando se utiliza un material de refuerzo particulado, éste se emplea convenientemente en una proporción de 5 a 50 % e incluso 70 % en peso, más preferiblemente 20 a 50 % en peso, con respecto al peso total de material particulado y composición.

20. De acuerdo con otra versión de esta invención, se proporciona un procedimiento para la producción de una composición de moldeo, que comprende hacer reaccionar una mezcla de los precursores de un poliuretano y precursores de una resina de poliéster curada, como anteriormente se han descrito, opcionalmente en presencia de por lo menos un isocianato monofuncional y/o por lo menos un compuesto monofuncional reactivo con isocianato, y hacer reaccionar el compuesto polifuncional, el poliisocianato y el poliéster etilénicamente insaturado, cuando el poliéster contiene grupos reactivos con isocianato, y el isocianato monofuncional y/o el compuesto monofuncional reactivo con isocianato, si está presente, hasta el grado en
- 25.
- 30.

el cual se produce una composición moldeable manejable.

5. Convenientemente, el compuesto polifuncional, el poliisocianato, el poliéster etilénicamente insaturado y, opcionalmente, el isocianato monofuncional y/o compuesto monofuncional reactivo con isocianato, pueden hacerse reaccionar prácticamente hasta completarse la reacción, como anteriormente se ha descrito, y se prefiere que el monómero etilénicamente insaturado y el poliéster etilénicamente insaturado permanezcan prácticamente sin copolimerizar en la composición de moldeo, efectuándose esta última copolimerización cuando se desee producir un artículo curado a partir de la composición de moldeo.
10. Cuando se desea una composición de moldeo en forma de una lámina, la mezcla de precursores puede cargarse a un molde adecuado y efectuarse la reacción deseada, o la reacción puede realizarse en la mezcla sobre una superficie soporte sustancialmente plana que puede ser, por ejemplo, una banda en movimiento.
15. La reacción, que puede tener lugar a temperatura ambiente o, si se desea, a temperatura elevada, por ejemplo superior a 50°C, puede favorecerse por catalizadores para la formación de poliuretano, por ejemplo, aminas terciarias y sales metálicas, por ejemplo octoato estannoso y dilaurato de dibutil estaño.
20. La composición puede contener catalizadores que ayudan a la ulterior copolimerización del poliéster etilénicamente insaturado con el monómero etilénicamente insaturado, por ejemplo, generadores de radicales libres, adecuadamente en una concentración de 0,5 a 5 % en peso, por ejemplo peróxidos, tales como peróxido de benzoilo, peróxido de di-terc-butilo,
- 25.
- 30.



- peróxido de ciclohexanona y peroctoato de terc-butilo, y fotosensibilizadores sensibles a la luz visible o a los rayos ultravioleta. Si se desea, la composición puede contener también inhibidores para la polimerización por radicales libres, para disminuir o evitar una copolimerización prematura entre el poliéster etilénicamente insaturado y el monómero etilénicamente insaturado en la composición de moldeo. Por esta razón, son especialmente útiles los inhibidores cuando han de reaccionar, a temperatura elevada, el poliisocianato, el compuesto polifuncional y el poliéster etilénicamente insaturado. La composición de esta invención puede tener la forma de una composición de moldeo en pasta o adecuadamente puede tener la forma de una lámina. La composición puede ser conformada o puede conformarse ulteriormente, tal como, por ejemplo, haciendo que la composición se conforme al contorno de un molde, por ejemplo, por medios mecánicos o bien neumáticamente, o mediante una combinación de ambos. La composición puede ser conformada, por ejemplo, mediante prensado entre las partes co-operantes de un molde, el cual puede estar calentado si así se desea, o mediante la envoltura sobre un molde. Un método adecuado para conformar ulteriormente, cuando la composición se encuentra en forma de una lámina, es el conformado en vacío en un molde. Al objeto de facilitar el conformado puede ser deseable calentar la composición.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
25. El artículo conformado ulteriormente puede separarse del molde y completarse la reacción de curado, por ejemplo mediante calentamiento en un horno, a condición de que el artículo sea capaz de retener su forma. Alternativamente, y en particular en el caso de que el artículo conformado adicionalmente no sea capaz de retener su forma sin ayuda, la reacción de
- 30.

curado puede completarse calentando adicionalmente el artículo mientras se mantiene su forma por el molde.

La invención se ilustra ahora por los siguientes ejemplos.

5.

EJEMPLO 1.

Se preparó la siguiente mezcla en un recipiente a temperatura ambiente:

22,2 g de estireno,

37,8 g de un poliéster etilénicamente insaturado que tiene

10.

un índice de acidez de 41 mg. KOH g⁻¹ y un índice hidroxilo de 46 mg. KOH g⁻¹, preparado por condensación de propilenglicol, ácido fumárico y ácido isoftálico (relación molar ácido fumárico:ácido isoftálico, 3:1), es decir $3,07 \times 10^{-2}$ moles de grupos reactivos con isocianato

15.

(hidroxilo) (los grupos carboxilo no reaccionan bajo las condiciones empleadas en la preparación del compuesto de moldeo),

22,8 g de un poliisocianato que contiene 4:4'-difenilmetano-

20.

diisocianato y que tiene una funcionalidad de 2,7 y un índice -NCO de 409 mg KOH g⁻¹ (vendido comercialmente como Suprasec DN por Imperial Chemical Industries Limited), es decir $1,66 \times 10^{-1}$ moles de grupos isocianato,

12,9 g de bisfenol A oxipropilado que tiene un índice hidroxilo

25.

de 333 mg. KOH g⁻¹, es decir $7,69 \times 10^{-2}$ moles de grupos reactivos con isocianato (hidroxilo),

4,3 g de alcohol n-butílico, es decir $5,8 \times 10^{-2}$ moles de grupos reactivos con isocianato (OH),

0,3 g de octoato estannoso, y

1 g de peroxoato de terc-butilo.

30.

En la composición, en la cual se utilizó un exceso



de grupos isocianato con respecto a los grupos reactivos con isocianato, $X = 0,35$ y $\frac{1}{2}(\frac{1}{\alpha} - 1) + \alpha\beta + \frac{1}{\alpha}\gamma = 0,35$, es decir dentro de la gama $X \pm 0,15$ de la presente invención.

5. La mezcla fué desgasificada conectando el recipiente a una fuente de vacío y entonces se vertió en un molde para formar una lámina de 3 mm de espesor y la mezcla se dejó reposar durante 24 horas a temperatura ambiente, en cuyo tiempo el poliisocianato reaccionó con el bisfenol A oxipropilado, alcohol n-butílico y con el poliéster etilénicamente insaturado.

10. Después de 24 horas se extrajo del molde una lámina flexible, moldeable, no viscosa. De esta lámina se cortaron piezas que se cargaron a otro molde, calentándose bajo una presión de 7 kg/cm^2 a una temperatura de 130°C , durante 15 minutos, para dar una lámina coherente rígida que tenía las siguientes propiedades.

Módulo de flexión $3,6 \text{ GN m}^{-2}$

Resistencia a la flexión 70 MN m^{-2}

EJEMPLO 2

20. Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 excepto que se utilizaron 15 g de poliisocianato (es decir, $1,092 \times 10^{-1}$ moles de grupos isocianato), 25 g de bisfenol A oxipropilado (es decir, $1,487 \times 10^{-1}$ moles de grupos reactivos con isocianato (OH)) y 0,15 g de octoato estannoso, omitiéndose el alcohol n-butílico, y se añadieron 100 g de calcita molida (Omya BLBR3, Platichem Limited).

25. La mezcla se esparció sobre una esterilla de cabos cortados de fibra de vidrio (SuprEmat, Fibreglass Limited) y la esterilla así impregnada se pasó a través de la línea de presión entre un par de rodillos. La esterilla impregnada
30. contenía 20 % en peso de fibra de vidrio.



La esterilla se dejó reposar durante 24 horas, en cuyo tiempo el poliisocianato reaccionó con el poliéster etilénicamente insaturado y con el bisfenol A oxipropilado.

5. La esterilla resultante era flexible, moldeable y no viscosa, y se calentó en un molde, bajo una presión de 14 kg/cm^2 , a una temperatura de 130°C , durante 15 minutos, para dar una lámina coherente y rígida. En la composición, en la cual se utilizó un exceso de grupos reactivos con isocianato con respecto a los grupos isocianato, $\frac{1}{2}(X - 1) = 0,315$ y $X = 0,35$, es decir dentro de la gama $X \pm 0,15$ de la presente invención.

10. Con fines comparativos, se repitió el procedimiento del ejemplo 1 excepto que se utilizaron 22,8 g de estireno, 37,2 g de poliéster etilénicamente insaturado (es decir, $3,02 \times 10^{-2}$ moles de grupos reactivos con isocianato (hidroxilo)), 20,2 g de bisfenol A oxipropilado (es decir, $1,20 \times 10^{-1}$ moles de grupos reactivos con isocianato), 19,8 g de poliisocianato (es decir, $1,45 \times 10^{-1}$ moles de grupos isocianato) y se omitió el alcohol n-butílico.

20. La mezcla se dejó reposar en un molde durante 24 horas a temperatura ambiente.

25. La lámina extraída del molde se cortó en piezas, se cargó a un molde y se moldeó por compresión a 130°C , durante 15 minutos, bajo una presión de 7 kg/cm^2 , siguiendo el procedimiento del ejemplo 1. La lámina separada del molde estaba caracterizada por regiones débiles en donde las piezas no habían tenido el suficiente flujo durante el moldeo por compresión.

30. En esta última composición, en la cual se empleó un exceso de grupos reactivos con isocianato en relación a



411970

los grupos isocianato, $\frac{1}{2} (\alpha - 1) = 0,019$ y $X = 0,35$.

De este modo, $\frac{1}{2} (\alpha - 1)$ está fuera de la gama de $X \pm 0,15$ de la presente invención.

EJEMPLO 3

5. A. Se preparó una lámina moldeable a partir de la siguiente composición que contenía un exceso de grupos reactivos con isocianato con respecto a los grupos isocianato, siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1.

28,5 g de estireno,

10. 46,5 g de resina de poliéster insaturado con un índice hidroxilo de 69,5 mg KOH g⁻¹, índice de acidez de 53 mg KOH g⁻¹) Polymaster 1188

es decir, $5,78 \times 10^{-2}$ moles de grupos reactivos con isocianato (hidroxilo),

15. 11,7 g de poliisocianato empleado en el ejemplo 1, es decir, $8,57 \times 10^{-2}$ moles de grupos isocianato,

13,3 g de bisfenol A oxipropilado como el utilizado en el ejemplo 1, es decir, $7,9 \times 10^{-2}$ moles de grupos reactivos con isocianato (hidroxilo),

20. 1 g de peroctoato de terc-butilo.

Se omitieron el octoato estannoso y el alcohol n-butílico.

25. La lámina producida era flexible, no viscosa y moldeable, pudo conformarse a mano en un molde y pudo moldearse por compresión muy fácilmente bajo una presión pequeña.

En la composición, $\frac{1}{2} (\alpha - 1) = 0,3$ y $X = 0,35$, es decir $\frac{1}{2} (\alpha - 1)$ está dentro de la gama $X \pm 0,15$ de la presente invención.

30. B. Se repitió el procedimiento descrito en el experi-



mento A, excepto que se utilizaron 12,3 g de poliisocianato (9×10^{-2} moles de grupos isocianato) y 12,7 g de bisfenol A oxipropilado ($7,54 \times 10^{-2}$ moles de grupos reactivos con isocianato).

5. Se produjo una lámina flexible, moldeable y no viscosa que era sustancialmente similar a la lámina descrita en el experimento A.

En la composición $\frac{1}{2}(\alpha - 1) = 0,24$ y $X = 0,35$, es decir $\frac{1}{2}(\alpha - 1)$ está dentro de la gama $X \pm 0,15$ de la presente invención.

10.

C. Se repitió el procedimiento descrito en el experimento A anterior, excepto que se utilizaron 19 g de estireno, 21 g de poliéster insaturado ($3,85 \times 10^{-2}$ moles de grupos reactivos con isocianato (hidroxilo), 19,1 g del poliisocianato ($1,4 \times 10^{-1}$ moles de grupos isocianato) y 30,9 g de bisfenol A oxipropilado ($1,84 \times 10^{-1}$ moles de grupos reactivos con isocianato (hidroxilo)).

15.

Se produjo una lámina flexible, moldeable y no viscosa que era sustancialmente similar a la lámina descrita en el experimento A.

20.

En la composición, $\frac{1}{2}(\alpha - 1) = 0,295$ y $X = 0,35$, es decir $\frac{1}{2}(\alpha - 1)$ está dentro de la gama $X \pm 0,15$ de la presente invención.

EJEMPLO 4

25.

A. Se preparó una lámina moldeable a partir de la siguiente composición que contenía un exceso de grupos reactivos con isocianato con respecto a los grupos isocianato, siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1.

26,2 g de estireno,

30.

48,8 g de resina de poliéster insaturado

411970



con un índice hidroxilo de 83 mg }
 KOH g⁻¹, y un índice de acidez } Apolit 932
 de 41,5 mg KOH g⁻¹ }

es decir, $7,25 \times 10^{-2}$ moles de grupos reactivos con isocianato (hidroxilo),

5.

13 g del poliisocianato empleado en el ejemplo 1, es decir $9,45 \times 10^{-2}$ moles de grupos isocianato,

12 g de bisfenol A oxipropilado como el utilizado en el ejemplo 1, es decir $7,12 \times 10^{-2}$ moles de grupos reactivos con isocianato (hidroxilo),

10.

1 g de peroctoato de terc-butilo.

Se omitieron el octoato estannoso y el alcohol n-butílico.

15.

La lámina producida era flexible, no viscosa y moldeable, pudo conformarse a mano en un molde y pudo moldearse por compresión, muy fácilmente, bajo una presión pequeña.

La lámina podía ser curada a un artículo rígido por calentamiento siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1.

20.

En la composición, $\frac{1}{2}(\alpha - 1) = 0,26$ y $X = 0,35$, es decir $\frac{1}{2}(\alpha - 1)$ está dentro de la gama $X \pm 0,15$ de la presente invención.

25.

B. Con fines comparativos, se repitió el procedimiento descrito en el experimento A anterior, excepto que se emplearon 17,7 g de poliisocianato (es decir, $1,29 \times 10^{-1}$ moles de grupos isocianato) y 7,3 g de bisfenol A oxipropilado (es decir, $4,35 \times 10^{-2}$ moles de grupos reactivos con isocianato (hidroxilo)).

30.

La composición contenía un exceso de grupos isocianato con respecto a los grupos reactivos con isocianato. La



lámina extraída del molde era no pegajosa. Sin embargo, en contraste a la lámina descrita en el experimento A, la lámina era muy rígida y pudo moldearse por compresión solo bajo una presión elevada.

5. En la composición, $\frac{1}{2}(\frac{1}{X} - 1) = 0,05$ y $X = 0,35$, es decir $\frac{1}{2}(\frac{1}{X} - 1)$ está fuera de la gama $X \pm 0,15$ de la presente invención.

EJEMPLO 5

10. A. Se preparó una lámina moldeable a partir de una composición que contenía un exceso de grupos reactivos con isocianato con respecto a los grupos isocianato, siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 4A, excepto que se utilizaron 17,5 g de estireno, 32,5 g de resina de poliéster insaturado (es decir, $4,82 \times 10^{-2}$ moles de grupos reactivos con isocianato (hidroxilo), 20,4 g de poliisocianato (es decir, $1,48 \times 10^{-1}$ moles de grupos isocianato) y 29,6 g de bisfenol A oxipropilado (es decir $1,76 \times 10^{-1}$ moles de grupos reactivos con isocianato (hidroxilo).

15. La lámina producida era sustancialmente idéntica a la descrita en el ejemplo 4A.

20. En la composición, $\frac{1}{2}(\alpha - 1) = 0,25$ y $X = 0,35$, es decir $\frac{1}{2}(\alpha - 1)$ está dentro de la gama $X \pm 0,15$ de la presente invención.

25. B. Con fines comparativos, se repitió el procedimiento descrito en el experimento A anterior, excepto que se emplearon 27,6 g de poliisocianato (es decir, $2,01 \times 10^{-1}$ moles de grupos isocianato) y 22,4 g de bisfenol A oxipropilado (es decir, $1,33 \times 10^{-1}$ moles de grupos reactivos con isocianato (hidroxilo).

30. La lámina extraída del molde, que fué preparada a



- partir de una composición que contenía un exceso de grupos isocianato con respecto a los grupos reactivos con isocianato, no era viscosa. Sin embargo, en contraste a la lámina descrita en el experimento A, la lámina era muy rígida y solamente pudo moldearse por compresión bajo una presión elevada.

5.

En la composición, $\frac{1}{2}\left(\frac{1}{X} - 1\right) = 0,05$ y $X = 0,35$, es decir $\frac{1}{2}\left(\frac{1}{X} - 1\right)$ está fuera de la gama $X \pm 0,15$ de la presente invención.

EJEMPLO 6

10.

Se preparó una lámina moldeable a partir de una composición que contenía un exceso de grupos isocianato con respecto a los grupos reactivos con isocianato, siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 3A, excepto que se emplearon 19 g de estireno, 31 g de poliéster insaturado (es decir, $3,91 \times 10^{-2}$ moles de grupos reactivos con isocianato (hidroxilo)), 35 g de poliisocianato (es decir, $2,54 \times 10^{-1}$ moles de grupos isocianato) y 15 g de bisfenol A oxipropilado (es decir, $8,95 \times 10^{-2}$ moles de grupos reactivos con isocianato (hidroxilo)).

15.

20.

La lámina moldeable y no viscosa producida era sustancialmente idéntica a la descrita en el ejemplo 3A, si bien fué necesario una presión ligeramente superior para realizar el moldeo por compresión.

25.

En la composición, $\frac{1}{2}\left(\frac{1}{X} - 1\right) = 0,48$ y $X = 0,35$, es decir $\frac{1}{2}\left(\frac{1}{X} - 1\right)$ está dentro de la gama $X \pm 0,15$ de la presente invención.

EJEMPLO 7

30.

En cuatro experimentos separados (A a D) se prepararon láminas a partir de las composiciones descritas en el ejemplo 3A, excepto que se emplearon 24,7 g de estireno,



40,3 g de poliéster insaturado (es decir, $5,0 \times 10^{-2}$ moles de grupos reactivos con isocianato (hidroxilo)), 1 g de peroctoato de tero-butilo, 0,3 g de octoato estannoso y 0,1 g de hidroquinona.

5. En lugar del bisfenol A oxipropilado empleado en el ejemplo 3A, se utilizaron las cantidades de trimetilolpropano oxipropilado (peso molecular 310) indicadas en la Tabla I, y las cantidades de isocianato indicadas en la Tabla I fueron utilizadas en los experimentos separados.
10. La composición se mezcló y desgasificó siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1 y la composición fué conformada en una capa de 3 mm de espesor entre láminas de polietileno, dejándose reposar a temperatura ambiente durante 24 horas.
15. A continuación, las láminas de polietileno fueron separadas para dejar, en cada uno de los experimentos A a E, láminas flexibles y no viscosas que pudieron conformarse fácilmente a mano en un molde o moldearse por compresión a bajas presiones. Las láminas pudieron ser curadas a artículos rígidos por calentamiento siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1.
20. En cada uno de los experimentos A a D, el valor de X es de 0,85 y el valor de $\frac{1}{2}(\alpha - 1)$ ó $\frac{1}{2}(\frac{1}{\alpha} - 1)$, según sea el caso, está dentro de la gama $X \pm 0,15$, de acuerdo con la presente invención.
25. Con fines comparativos, se repitió el procedimiento descrito anteriormente en los experimentos A a B, en cuatro ulteriores experimentos E, a H excepto que las cantidades empleadas de trimetilolpropano oxipropilado y poliisocianato, fueron las mostradas en la Tabla I.
- 30.



Las láminas producidas en los experimentos E, F y G eran muy rígidas y no pudieron conformarse fácilmente a mano y solamente pudieron moldearse por compresión bajo una elevada presión.

5. La lámina producida en el experimento H era muy viscosa, se adhería a la lámina de polietileno y cuando la lámina fué suspendida la resina tendía a correr de la lámina.

En cada uno de los experimentos E a H, el valor $\frac{1}{2}(\alpha - 1)$ ó $\frac{1}{2}(\frac{1}{\alpha} - 1)$, según sea el caso, está fuera de la gama $X \pm 0,15$ tal y como requiere la presente invención.

T A B L A I

Experi- mento	Trimetilolpropano oxipropilado		Polisocianato como el usado en el ejemplo 1		Grupos reacti- vos con isocia- nato (hidro- xilo) en exceso $\frac{1}{2}(\alpha - 1)$	Grupos iso- cianato en ex- ceso $\frac{1}{2}(\frac{1}{\alpha} - 1)$	X
	g	moles de grupos OH	g	moles de grupos NCO			
A	20,9	$2,01 \times 10^{-1}$	14,1	$1,03 \times 10^{-1}$	0,715	-	0,85
B	21,6	$2,09 \times 10^{-1}$	13,4	$9,78 \times 10^{-2}$	0,825	-	0,85
C	22,2	$2,15 \times 10^{-1}$	12,8	$9,33 \times 10^{-2}$	0,92	-	0,85
D	3,0	$2,9 \times 10^{-2}$	32	$2,33 \times 10^{-1}$	-	0,97	0,85
E	6,8	$6,58 \times 10^{-2}$	28,2	$2,05 \times 10^{-1}$	-	0,39	0,85
F	12,8	$1,24 \times 10^{-1}$	22,2	$1,62 \times 10^{-1}$	0,033	-	0,85
G	19,5	$1,88 \times 10^{-1}$	15,5	$1,13 \times 10^{-1}$	0,555	-	0,85
H	24,2	$2,34 \times 10^{-1}$	10,8	$7,88 \times 10^{-1}$	1,3	-	0,85



411970

EJEMPLO 8

En otros tres experimentos que ilustran la invención, se repitió el procedimiento descrito en los ejemplos 7A, 7B y 7C, empleando glicerol oxipropilado de peso molecular 310 en lugar de trimetilolpropano oxipropilado. Se obtuvieron láminas no viscosas, flexibles y fácilmente moldeables.

5.

Con fines comparativos, se repitió el procedimiento de los ejemplos 7E, 7F, 7G y 7H empleando glicerol oxipropilado de peso molecular 310 en lugar del trimetilolpropano oxipropilado obteniéndose resultados sustancialmente similares.

10.

EJEMPLO 9

A. Una composición como la descrita en el ejemplo 7B fué totalmente mezclada con 100 g de calcita en polvo (Onya "Millicarb", Plastichem Limited) y la mezcla resultante fué desgasificada y esparcida sobre una esterilla de cabos cortados de fibra de vidrio, siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 2.

15.

La esterilla impregnada se dejó reposar durante 24 horas .

20.

La lámina resultante no era viscosa y pudo conformarse a mano sobre un molde. La lámina fué moldeada por compresión a 120°C, durante 5 minutos, bajo una presión aplicada en 14 kg/cm², para producir un artículo conformado rígido.

B. Con fines comparativos, se repitió el procedimiento anterior del experimento A, excepto que se empleó una composición como la descrita en el ejemplo 7G.

25.

La lámina resultante no era viscosa pero era rígida, no pudo envolverse a mano sobre un molde y solamente pudo moldearse por compresión bajo la aplicación de una presión muy alta.

30.



C. Con fines comparativos, se repitió el procedimiento anterior del experimento A excepto que se empleó una composición como la descrita en el ejemplo 7H.

5. Aunque la lámina resultante fuera fácilmente moldeable, la misma era pegajosa y cuando se moldeó por compresión y calentó para curar la resina, se obtuvo un artículo que poseía una distribución desigual de la fibra.

EJEMPLO 10

10. Se produjo una lámina moldeable a partir de una composición que contenía un exceso de grupos reactivos con isocianato con respecto a los grupos isocianato, en la forma descrita en el ejemplo 3, a excepción de que se utilizaron 24,6 g de estireno, 40,4 g de resina de poliéster insaturado (5,0 x 10⁻² moles de grupos reactivos con isocianato (hidroxilo), 15. 9,5 g de poliisocianato, 1 g de peroctoato de terc-butilo, 0,3 g de octoato estannoso y 0,1 g de hidroquinona, y en lugar del bisfenol A oxipropilado empleado en el ejemplo 3, se usaron 25,5 g de un poliol que tenía un índice OH de 395 mg KOH g⁻¹ y una funcionalidad OH de 3,5, y preparado por oxipropilación de una mezcla de toluendiamina y glicerol (es decir, 1,80 x 20. 10⁻¹ moles de grupos reactivos con isocianato (hidroxilo)).

25. La lámina resultante, la cual se produjo siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 7, no era viscosa, pudo envolverse a mano sobre un molde, pudo moldearse por compresión bajo una presión pequeña y pudo calentarse siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1 para producir un artículo rígido.

30. En la composición, $X = 1,10$ y $\frac{1}{2} (X - 1) = 1,17$, es decir $\frac{1}{2} (X - 1)$ está dentro de la gama $X \pm 0,15$ de la presente invención.



EJEMPLO 11

5. A. Se produjo una lámina moldeable a partir de una composición que contenía un exceso de grupos reactivos con isocianato con respecto a los grupos isocianato, en la forma descrita en el ejemplo 3, excepto que se emplearon 24,6 g de estireno, 40,4 g de poliéster insaturado (es decir, $5,0 \times 10^{-2}$ moles de grupos reactivos con isocianato (hidroxilo)), 13,52 g de poliisocianato (es decir, $9,85 \times 10^{-2}$ moles de grupos isocianato), 18,1 g de bisfenol A oxipropilado (es decir, $1,08 \times 10^{-1}$ moles de grupos reactivos con isocianato (hidroxilo)), 1 g de peroctoato de terc-butilo, 0,3 g de octoato estannoso y 0,1 g de hidroquinona, y en adición la composición contenía 3,38 g de isocianato de fenilo (es decir, $2,84 \times 10^{-2}$ moles de grupos isocianato).
10. La lámina resultante, que se produjo siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 7, no era viscosa y pudo moldearse fácilmente, siendo prácticamente similar a la lámina descrita en el ejemplo 10.
15. En la composición, $X = 0,35$ y el valor de $\frac{1}{2}(X-1) + \beta \gamma + \frac{1}{X} \gamma = 0,285$, es decir dentro de la gama $X \pm 0,15$ de la presente invención.
20. B. Con fines comparativos, se repitió el procedimiento descrito en el experimento A anterior, excepto que se utilizaron 16,1 g de poliisocianato (es decir, $1,175 \times 10^{-1}$ moles de grupos isocianato), 4 g de isocianato de fenilo (es decir, $3,36 \times 10^{-2}$ moles de grupos isocianato) y en lugar del bisfenol A oxipropilado se emplearon 14,9 g de trimetilolpropano oxipropilado de peso molecular 310 (es decir, $1,44 \times 10^{-1}$ moles de grupos reactivos con isocianato (hidroxilo)).
25. La lámina resultante, que se produjo siguiendo el
- 30.



procedimiento descrito en el ejemplo 7, no era viscosa pero era muy rígida, no pudo envolverse a mano sobre un molde y solamente pudo moldearse por compresión bajo la aplicación de una presión muy elevada.

5. En la composición $X = 0,85$ y el valor de $\frac{1}{2}(\alpha - 1) + \beta\gamma + \frac{1}{2}\gamma = 0,314$, es decir fuera de la gama $X \pm 0,15$ de la presente invención.

- N O T A -

10. 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 corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en
15. Inglaterra con el nº 8.360/72 de 23 de febrero de 1.972, acciéndose 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 OBTENCION DE COMPOSICIONES DE MOLDEO A PARTIR DE PRECURSORES DE POLIURETANO Y PRECURSORES DE RESINA DE POLIESTER CURADA; caracterizándose por lo siguiente:
- 20.

25. 1ª.- Procedimiento para la obtención de composiciones de moldeo a partir de precursores de poliuretano y precursores de resina de poliéster curada, en particular en forma de una lámina, caracterizado porque en una mezcla de (a) 5 a 95 % en peso de los precursores de un poliuretano que comprenden como mínimo un compuesto polifuncional que contiene grupos reactivos con grupos isocianato y por lo menos un poliisocianato, siendo del orden de 2 a 5 las funcionalidades
- 30.

ME



- de los compuestos polifuncionales y de los poliisocianatos y siendo superior a 2 la funcionalidad de por lo menos uno de los compuestos polifuncionales y/o por lo menos uno de los poliisocianatos, y (b) 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 los grupos etilénicamente insaturados del poliéster; conteniendo opcionalmente la mezcla al menos un isocianato monofuncional y/o al menos un compuesto monofuncional reactivo con isocianatos;
5. eligiéndose las proporciones de compuesto polifuncional, poliisocianato y poliéster etilénicamente insaturado de modo que (i) el número de moles de grupos reactivos con isocianatos en el compuesto polifuncional más poliéster etilénicamente insaturado, cuando este último contiene grupos reactivos con isocianatos, es superior al número de moles de grupos isocianato del poliisocianato y la relación Y, es decir $\frac{1}{2}(\alpha - 1)$, es del orden de $X - 0,15$ a $X + 0,15$, en donde α se define como anteriormente o (ii) el número de moles de grupos isocianato del poliisocianato es superior al número de moles de grupos reactivos con isocianatos del compuesto polifuncional más poliéster etilénicamente insaturado, cuando el poliéster contiene grupos reactivos con isocianato, y la relación Z, es decir $\frac{1}{2}(\frac{1}{\alpha} - 1)$, es del orden de $X - 0,15$ a $X + 0,15$, en donde X es:
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Funcionalidad media de los poliisocianatos - 2	+	Funcionalidad media de los compuestos polifuncionales reactivos con isocianatos - 2
2		2

30. se hacen reaccionar el compuesto polifuncional, el poliisocianato, el poliéster etilénicamente insaturado, cuando éste con-

ME



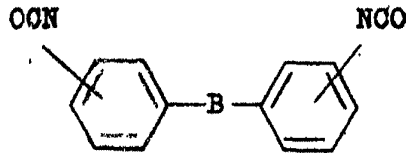
5. tiene grupos reactivos con isocianato, y el isocianato monofuncional y compuesto reactivo con isocianato, cuando están presentes, hasta completarse sustancialmente la reacción, en contrándose prácticamente sin copolimerizar el monómero etilénicamente insaturado y el poliéster etilénicamente insaturado.
10. 2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las funcionalidades de los compuestos polifuncionales y de los poliisocianatos, son del orden de 2 a 4.
- 3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque los precursores de poliuretano están sustancialmente libres de insaturación etilénica.
15. 4^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el poliéster etilénicamente insaturado, contiene en cada molécula por lo menos dos grupos reactivos con isocianato.
20. 5^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación $Y \text{ ó } Z$ es del orden $X - 0,1$ a $X \pm 0,1$.
25. 6^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se efectúa a partir de una mezcla que comprende de 10 a 50 % en peso de precursores de poliuretano y de 90 a 50 % en peso de los precursores de una resina de poliéster curada.
30. 7^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto polifuncional comprende un poliol.
- 8^a.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el compuesto polifuncional se elige entre

ME



bisfenol A oxipropilado, trimetilolpropano oxipropilado y glicerol oxipropilado.

5. 9ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el poliisocianato incluye un isocianato que tiene la estructura:



10. en la que B es un grupo divalente.

10ª.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el poliisocianato incluye 4:4'-difenilmetanodisocianato.

15. 11ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque cuando la mezcla contiene al menos un isocianato monofuncional y/o al menos un compuesto monofuncional reactivo con isocianatos, entonces
20. (i) el número de moles de grupos reactivos con isocianato en el compuesto polifuncional más compuesto monofuncional reactivo con isocianato, si está presente, más poliéster etilénicamente insaturado, cuando el poliéster contiene grupos reactivos con isocianato, es superior al número de moles de grupos isocianato en el poliisocianato más isocianato monofuncional, si está presente, y la relación Y', es decir:

25.
$$\frac{1}{2} (\alpha' - 1) + \alpha' \beta + \frac{1}{\alpha} \gamma$$

- es del orden de $X - 0,15$ a $X + 0,15$, en donde α' , β y γ se definen como anteriormente, ó (ii) el número de moles de grupos isocianato en el poliisocianato más isocianato monofuncional, si está presente, es superior al número de moles de gru-
- 30.

ME



5. pos reactivos con isocianato en el compuesto polifuncional mas compuesto monofuncional reactivo con isocianato, si está presente, mas poliéster etilénicamente insaturado, cuando el poliéster contiene grupos reactivos con isocianato, y la relación Z', es decir:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} - 1 \right) + \alpha' \beta + \frac{1}{2}, \gamma$$

es del orden de $X - 0,15$ a $X + 0,15$.

10. 12ª.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque la relación Y' ó Z' es del orden de $X - 0,1$ a $X + 0,1$.

15. 13ª.- Procedimiento para la obtención de composiciones de moldeo a partir de precursores de poliuretano y precursores de resina de poliéster curada, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid

25 JUN. 1975

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. GÓMEZ ACEVEDO Y C^{DA}
Firmado: L. Goeta Ferrández

mg