



PATENTE DE INVENCION

ICI CASE Q.26130.

F.C. 13-I-76

Int. No. 8220

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA COMPOSICION
DE MOLDEO.

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 la obtención de composiciones de moldeo.

En las Patentes Británicas Nos. 1.272.984 y
1.279.673, cuyas descripciones se incorporan aquí, se han
descrito, inter alia, composiciones de moldeo, en especial

5



5 composiciones de moldeo que están en forma de un artículo
conformado de simple perfil, por ejemplo una lámina, y que
se forman por la reacción parcial de una mezcla de los pre-
cursores de un poliuretano y los precursores de una resina de
10 poliéster. Los precursores de poliuretano, que pueden ser ta-
les que cuando reaccionan por sí solos pueden ser capaces de
formar un uretano reticulado o lineal, comprenden una mezcla
de por lo menos un compuesto polifuncional que contiene por
lo menos dos grupos reactivos con isocianato y por lo menos
15 un poliisocianato que contiene como mínimo dos grupos isocia-
nato. Los precursores de la resina de poliéster comprenden
por lo menos un poliéster etilénicamente insaturado y por lo
menos un monómero etilénicamente insaturado copolimerizable
con el poliéster. La mezcla de precursores de poliuretano y
20 precursores de resina de poliéster, se hace reaccionar parcial-
mente en un grado tal que se produzca una composición de mol-
deo, es decir, una composición capaz de ser conformada, y en
la cual la reacción parcial se ha llevado a cabo preferible-
mente en un grado tal que la composición de moldeo no sea pe-
gajosa. Preferiblemente, en la formación de la composición de
moldeo, el compuesto polifuncional y el poliisocianato se ha-
cen reaccionar entre sí prácticamente hasta completarse su
reacción y con el poliéster etilénicamente insaturado, perma-
neciendo prácticamente sin copolimerizar el copoliéster y el
25 monómero copolimerizable con el mismo. En su empleo, la compo-
sición de moldeo se conforma y se completa sustancialmente la
copolimerización del poliéster y monómero para producir un
artículo rígido conformado.

30 En las Patentes antes mencionadas, los precursores
de poliuretano allí descritos, no contienen insaturación eti-



lénica. Se ha encontrado ahora que cuando los precursores de poliuretano contienen insaturación etilénica que es copolimerizable con el monómero de los precursores de la resina de poliéster, entonces el artículo rígido conformado producido a partir de la composición de moldeo posee, en general, una temperatura de distorsión térmica superior a la del artículo rígido conformado producido a partir de una composición de moldeo como la descrita en las citadas patentes.

Según la presente invención, se proporciona una composición de moldeo preparada haciendo reaccionar parcialmente una mezcla fluída que comprende:

(a) de 10 a 90 % en peso de precursores de poliuretano que comprenden por lo menos un compuesto polifuncional que contiene por lo menos dos grupos reactivos con isocianato, por lo menos un poliisocianato y por lo menos un compuesto etilénicamente insaturado que contiene por lo menos un grupo reactivo con el compuesto polifuncional y/o con el poliisocianato, siendo copolimerizable el compuesto etilénicamente insaturado con el monómero etilénicamente insaturado de (b) y teniendo un peso molecular no superior a 750; y

(b) de 90 a 10 % en peso de precursores de resina de poliéster que comprenden por lo menos un poliéster etilénicamente insaturado y por lo menos un monómero etilénicamente insaturado y copolimerizable con éste; haciéndose reaccionar entre sí, en la mezcla, el compuesto polifuncional, el poliisocianato y el compuesto etilénicamente insaturado, siendo sustancialmente no-copolimerizado el monómero etilénicamente insaturado con el compuesto etilénicamente insaturado y con el poliéster etilénicamente insaturado.



Con el fin de producir la composición de moldeo de la presente invención, se deberá reaccionar parcialmente la mezcla de precursores de poliuretano y precursores de resina de poliéster. Preferiblemente, la reacción se efectúa en un grado tal que la mezcla fluida, que generalmente es un líquido móvil que con frecuencia es pegajoso o viscoso, se convierta a una composición de moldeo no viscosa, efectuándose convenientemente esta conversión mediante la reacción del compuesto polifuncional, poliisocianato y compuesto etilénicamente insaturado, de los precursores de poliuretano, entre sí, hasta completarse sustancialmente dicha reacción, y opcionalmente con el poliéster etilénicamente insaturado, cuando el poliéster contiene grupos reactivos con isocianato, y asegurando que tenga lugar poca, si es que la hay, copolimerización del monómero etilénicamente insaturado con el poliéster etilénicamente insaturado o con el compuesto etilénicamente insaturado.

Para efectuar la reacción parcial, es esencial asegurar que el compuesto etilénicamente insaturado de los precursores de poliuretano reaccione con el compuesto polifuncional y/o con el poliisocianato de los precursores. Por esta razón, es preferible que el compuesto etilénicamente insaturado contenga como mínimo un grupo fácilmente reactivo con el compuesto polifuncional y/o con el poliisocianato, incluso a temperaturas relativamente bajas, por ejemplo la temperatura ambiente. Preferiblemente, el compuesto etilénicamente insaturado contiene como mínimo un grupo hidroxilo ya que tales compuestos son fácilmente reactivos con el poliisocianato. Naturalmente, el compuesto etilénicamente insaturado puede contener un grupo distinto a un grupo hidroxilo, por ejemplo, un

426339



5

grupo carboxilo, si bien en este caso, y puesto que los grupos carboxilo son menos reactivos con poliisocianato que lo son los grupos hidroxilo, puede que se tengan que utilizar condiciones forzantes, por ejemplo temperaturas superiores, para asegurar la reacción del compuesto etilénicamente insaturado.

10

Para efectuar la reacción parcial, el poliéster etilénicamente insaturado de los precursores de resina de poliéster, se puede reaccionar opcionalmente con los precursores de poliuretano. Por ejemplo, cuando la reacción parcial se efectúa a una temperatura ambiente o próxima a ésta, y cuando el poliéster contiene grupos hidroxilo, entonces estos últimos grupos reaccionarán generalmente con el poliisocianato. Por otra parte, cuando el poliéster contiene grupos carboxilo, éstos no reaccionarán generalmente con el poliisocianato a temperatura ambiente, y en el caso de que se desee reaccionar el poliéster, puede que tengan que emplearse condiciones más forzantes, por ejemplo temperaturas superiores.

15

20

Puesto que la reacción de los precursores de poliuretano se puede efectuar generalmente a temperaturas relativamente bajas, por ejemplo a temperaturas desde la ambiente hasta unos 70°C, y puesto que la copolimerización se puede realizar a temperaturas superiores, el control de la reacción parcial se efectúa convenientemente controlando la temperatura. La reacción de los precursores de poliuretano se puede favorecer mediante catalizadores adecuados, por ejemplo, sales de aminas terciarias y metales, por ejemplo octoato estannoso y dilaurato de dibutilestano y, si se desea, se puede retardar la copolimerización del monómero etilénicamente insaturado con el poliéster etilénicamente insaturado y compuesto etile-

25

30



nicamente insaturado, incluyendo inhibidores adecuados en la composición fluida. La composición de moldeo puede tener por sí mismo la forma de un artículo conformado de simple perfil, por ejemplo una lámina, que puede ser formada efectuando la reacción parcial de los componentes de la mezcla fluida en un molde adecuadamente conformado o sobre una superficie soporte en movimiento, por ejemplo una cinta transportadora.

La mezcla puede contener catalizadores que ayudan a la ulterior copolimerización del monómero etilénicamente insaturado con el poliéster etilénicamente insaturado y el compuesto 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, peróxido de ciclohexano y peroxoato 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 y el compuesto 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 compuesto etilénicamente insaturado.

La composición de moldeo 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

426339



5 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.

10 El artículo así conformado puede separarse del molde y completarse la copolimerización del monómero etilénicamente insaturado con el poliéster etilénicamente insaturado y compuesto etilénicamente insaturado, 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 copolimerización puede completarse calentando adicionalmente el artículo mientras se mantiene su forma por el molde, al objeto de producir un artículo rígido conformado.

20 En las citadas patentes, se describen compuestos polifuncionales adecuados para utilizarse como precursores de poliuretano. El compuesto polifuncional contiene como mínimo dos grupos reactivos con isocianato, por ejemplo grupos -OH, -COOH ó -NH₂ y con preferencia contiene de 2 a 4 de tales grupos reactivos con isocianato. Como tales grupos se prefieren 25 los grupos hidroxilo ya que reaccionan fácilmente con los grupos isocianato facilitando de este modo la reacción parcial para formar la composición de moldeo de la presente invención. Se pueden emplear mezclas de dos o más compuestos polifuncionales. Compuestos polifuncionales adecuados incluyen, por ejemplo, 30 polioles, por ejemplo poliéter-polioles y poliéster-polioles.



El componente poliisocianato de los precursores de poliuretano, comprende como mínimo dos grupos isocianato y con preferencia de 2 a 4 grupos isocianato. El poliisocianato puede ser, por ejemplo, un poliisocianato alifático, aromático o cicloalifático, o puede contener en el poliisocianato por lo menos dos tipos distintos de isocianato.

Igualmente, en dichas patentes se describen precursores de resina de poliéster adecuados así como las proporciones convenientes de poliéster etilénicamente insaturado a monómero etilénicamente insaturado, para utilizarse en tales precursores. Debe entenderse que para los fines de la presente invención, y cuando la composición a partir de la cual se produzca la composición de moldeo incluya un monómero etilénicamente insaturado que contiene por lo menos un grupo reactivo con el isocianato o con el compuesto polifuncional bajo las condiciones empleadas para preparar la composición de moldeo, el monómero debe ser considerado entonces como formador, o como que forma parte, del compuesto etilénicamente insaturado de los precursores de poliuretano, y no como parte de los precursores de la resina de poliéster. En los precursores de la resina de poliéster, el poliéster puede contener grupos, por ejemplo grupos -OH y/o -COOH, que sean reactivos con el poliisocianato.

El compuesto etilénicamente insaturado de los precursores de poliuretano, puede ser reactivo con el poliisocianato. Por ejemplo, puede contener como mínimo un grupo -OH. De este modo, el compuesto etilénicamente insaturado puede ser un acrilato o metacrilato de hidroxialquilo, de estructura $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-\text{COO}(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, en donde R_1 es hidrógeno o un grupo metilo y x es un número entero, por ejemplo, del orden de 2 a

426339



10, o un derivado del mismo en el cual el grupo $-\text{CH}_2-$ lleva uno o más grupos sustituyentes hidrocarbilo, en especial alquilo. Por otro lado, el compuesto etilénicamente insaturado puede ser reactivo con el compuesto polifuncional. Por ejemplo, cuando el compuesto polifuncional contiene grupos $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ ó $-\text{NH}_2$, el compuesto etilénicamente insaturado puede contener un grupo isocianato. El compuesto etilénicamente insaturado puede ser reactivo tanto con el compuesto polifuncional como con el poliisocianato. Por ejemplo, cuando el compuesto polifuncional contiene grupos $-\text{OH}$ ó $-\text{NH}_2$, el compuesto etilénicamente insaturado puede ser un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, por ejemplo ácidos acrílico, metacrílico, fumárico o itacónico, o puede ser un anhídrido de ácido carboxílico, por ejemplo anhídridos maléico o itacónico.

En los precursores de poliuretano, el compuesto etilénicamente insaturado puede ser un producto de reacción de un material etilénicamente insaturado y compuesto polifuncional o poliisocianato, a condición, desde luego, que el producto de reacción posea como mínimo un grupo reactivo con el poliisocianato y/o compuesto polifuncional.

Por ejemplo, cuando el compuesto polifuncional es un poliol, el compuesto etilénicamente insaturado puede ser el producto de reacción del poliol y, por ejemplo, un ácido o anhídrido etilénicamente insaturado. Sin embargo, el poliol así reaccionado deberá contener como mínimo un grupo hidroxilo.

Por lo tanto, cuando el compuesto polifuncional es un diol, el material etilénicamente insaturado deberá reaccionarse entonces con el diol al objeto de dejar, en promedio, por lo menos uno de los grupos hidroxilo libres del producto de reacción. Similarmente, cuando el compuesto polifuncional



sea un triol, entonces no deberán reaccionarse, en promedio, más de dos de los grupos hidroxilo del triol, con el material etilénicamente insaturado.

5 El compuesto etilénicamente insaturado puede contener más de un grupo reactivo con el compuesto polifuncional y/o poliisocianato.

10 En los precursores de poliuretano, el compuesto etilénicamente insaturado puede ser tal o formar parte del compuesto polifuncional, es decir, puede contener dos o más grupos reactivos con isocianato, o puede ser tal o formar parte del poliisocianato, es decir, puede contener dos o más grupos isocianato. Por ejemplo, el compuesto etilénicamente insaturado puede ser un poliol, por ejemplo el producto de reacción de un triol y un ácido carboxílico etilénicamente insaturado en el cual uno de los grupos hidroxilo del triol se ha reaccionado con el ácido. Alternativamente, el compuesto etilénicamente insaturado puede ser un poliisocianato, por ejemplo el producto de reacción de un trisocianato y un alcohol o ácido carboxílico etilénicamente insaturado, en el cual uno de los grupos isocianato del trisocianato haya sido reaccionado con el ácido.

25 Es preferible que el compuesto etilénicamente insaturado de los precursores de poliuretano, esté presente en una proporción tal que la relación del número de equivalentes de insaturación etilénica, proporcionados por el compuesto etilénicamente insaturado, al número de moles de precursores de poliuretano, sea del orden de 0,1 a 0,6 y más preferiblemente de 0,2 a 0,5.

30 El peso molecular del compuesto etilénicamente insaturado de los precursores de poliuretano, puede no ser con-

426339



venientemente superior a 600 y con preferencia no es superior a 500.

5 En la mezcla fluida, a partir de la cual se produce la composición de moldeo, la proporción de grupos isocianato a grupos reactivos con isocianato puede ser del orden de 0,8:1 a 1,2:1, preferiblemente de 0,9:1 a 1,1:1. Estas gamas son, especialmente adecuadas cuando se trata de precursores de poliuretano capaces de formar un poliuretano lineal, es decir, cuando el compuesto polifuncional y el poliisocianato son di-
10 funcionales. Sin embargo, la proporción de grupos isocianato a grupos reactivos con isocianato, puede encontrarse fuera de estas gamas. En especial resulta adecuado que la proporción esté fuera de estas gamas en el caso de que los precursores de poliuretano sean tales que puedan formar un poliuretano reticulado, es decir, en el caso en donde por lo menos uno de los
15 compuestos poliisocianato y/o polifuncional tenga una funcionalidad superior a 2. En especial, y en este último caso, las proporciones de grupos isocianato a grupos reactivos con isocianato, puede estar fuera, e incluso bastante fuera de las
20 gamas antes mencionadas.

La composición de moldeo se produce preferiblemente a partir de una mezcla fluida que comprende de 20 a 80 % en peso de los precursores de poliuretano y de 80 a 20 % en peso de los precursores de una resina de poliéster curada, más preferiblemente de 30 a 70 % en peso de los precursores de poliuretano y de 70 a 30 % en peso de los precursores de una resina de poliéster curada.
25

La composición de moldeo de esta invención puede incluir un material de refuerzo fibroso para que las propiedades de los artículos rígidos preparados a partir de la composición
30



de moldeo, puedan ser mejoradas, en particular para mejorar la resistencia al impacto y las propiedades flexionales.

5 La cantidad de material fibroso a incorporar en la composición dependerá de la mejora deseada en la propiedad particular del artículo rígido 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
10 una cantidad de 20 a 50 % en peso de material fibroso.

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 fluida comprendiendo la mezcla de precursores cuando
15 haya tenido lugar poca o ninguna reacción de estos últimos.

Los materiales de refuerzo fibrosos adecuados incluyen fibras de vidrio, asbestos y carbón y fibras de materiales poliméricos orgánicos, por ejemplo nylon o tereftalato de poli
20 etileno.

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
25 6,35 mm.

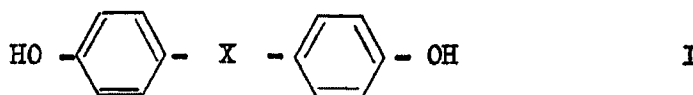
La composición de moldeo puede incluir también pigmentos y estabilizadores, por ejemplo antioxidantes, antiozonantes y estabilizadores ultravioletas, y materiales de refuerzo particulados, por ejemplo talco, mica, carbonato cálcico, alúmina y negro de humo.

30 Cuando se utiliza un material de refuerzo particu-

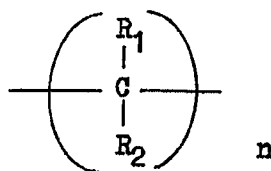


lado, éste se emplea convenientemente en una proporción de 5 a 50 % e incluso 70 % en peso, más preferiblemente 20 a 50 % en peso, con respecto al peso total de material particulado y composición.

5 Como dioles adecuados se pueden mencionar, por ejemplo, los alquilenglicoles, tales como etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, neopentilenglicol y ciclohexano-1:3-diol; poli(alquilenglicoles), por ejemplo, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol; y poli(alquilenglicoles) de
10 peso molecular superior, por ejemplo, poli(etilenglicol) y poli(propilenglicol). Naturalmente, los poli(alquilenglicoles) no deben ser de un peso molecular tan elevado que proporcionen en las cadenas macromoleculares del producto polimérico resultante unidades que tengan una longitud superior al límite máximo definido. Pueden emplearse también dioles que contienen
15 grupos aromáticos, por ejemplo dioles que tienen la estructura:



20 en donde X es un enlace directo o un grupo divalente, por ejemplo, $-\text{SO}_2-$, $-\text{O}-$ ó

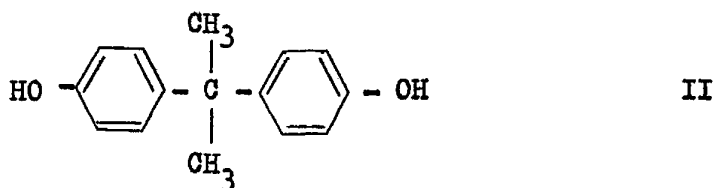


en donde n es un número entero, con preferencia de 1 a 4, y R_1 y R_2 , se eligen entre átomos de hidrógeno y grupos hidrocárbilo, en especial alquilo.

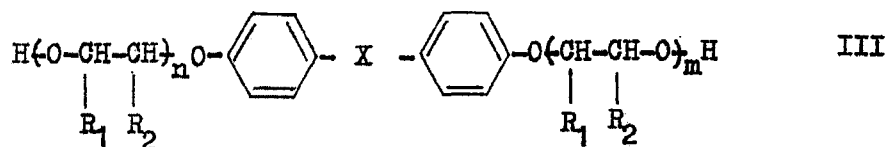
25 Un diol preferido que tiene la fórmula I es el



2:2'-bis(p-hidroxifenil)propano de estructura:



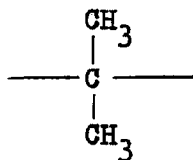
Teniendo en cuenta las propiedades deseables de los productos poliméricos derivados de los mismos, los dioles particularmente preferidos son los derivados oxialquilados de los dioles de estructura I, es decir dioles que tienen la estructura:



en donde R_1 y R_2 se eligen entre átomos de hidrógeno y grupos hidrocarbilo, con preferencia grupos alquilo, por ejemplo metilo.

El valor de $n + m$ es con preferencia tal que las unidades en el producto polimérico resultante derivado del diol, proporcionan una media no superior a 35 átomos en cadena en las cadenas macromoleculares del mismo.

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 III en la cual X es



y en la cual $n + m$ es con preferencia no superior a 8, más preferiblemente del orden de 2 a 4. En particular se prefie-

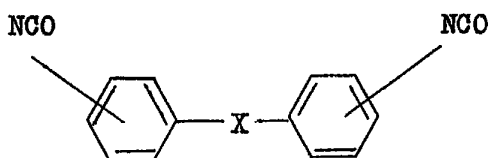
re el derivado oxipropilado en el cual uno de los radicales R_1 y R_2 es hidrógeno y el otro CH_3 , y $n + m$ es un número entero no superior a 8, con preferencia del orden de 2 a 4. Convenientemente n y m son ambos números enteros de 1 a 2.

5 Si se desea, uno o ambos grupos aromáticos del diol de estructuras I, II y III, puede estar totalmente saturado.

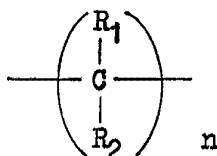
Diácidos adecuados incluyen, por ejemplo, ácidos succínico, adípico, glucárico y sebácico, ácido isoftálico y tereftálicos, o sus mezclas.

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

15 Cuando se desean productos poliméricos con una elevada resistencia al impacto y buenas propiedades de flexión, un diisocianato preferido es el que tiene la estructura



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



en la que n es un número entero, con preferencia de 1 a 3, y R_1 y R_2 se eligen entre átomos de hidrógeno y grupos hidrocarbilo, por ejemplo, alquilo, por ejemplo metilo. Un diiso-



cianato preferido es 4:4'-difenilmetanodisocianato.

5 El poliéster etilénicamente insaturado puede derivarse, por ejemplo, por esterificación de un ácido dicarboxílico insaturado, o una mezcla de dichos ácidos, con un glicol saturado, o una mezcla de dichos glicoles, o por esterificación de un ácido dicarboxílico saturado, o una mezcla de dichos ácidos, con un glicol insaturado, o una mezcla de dichos glicoles. Si se desea, pueden emplearse conjuntamente uno o más ácidos insaturados con o en lugar del ácido o ácidos saturados, y uno o más glicoles insaturados con o en lugar de uno o más glicoles saturados. Si es posible, puede utilizarse un anhídrido en lugar del correspondiente ácido dicarboxílico.

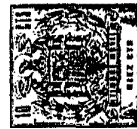
10 Ejemplos de poliésteres insaturados adecuados son, por ejemplo, los formados por esterificación de ácido maléico, ácido fumárico o ácido itacónico, o mezclas de los mismos entre sí y/o con ácidos dicarboxílicos saturados, con, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol o butilenglicol, o mezclas de los mismos entre sí y/o con otros alcoholes dihidricos. Ejemplos de poliésteres insaturados adecuados que pueden ser mencionados en particular, incluyen un condensado de ácido isoftálico y ácido fumárico con propilenglicol, un condensado de anhídrido ftálico y anhídrido maléico con propilenglicol y opcionalmente con dietilenglicol o ácido adípico y un condensado de propilenglicol con ácido fumárico o ácido maléico y

15 20 25 opcionalmente también con anhídrido ftálico.

Ejemplos de monómeros adecuados copolimerizables con los grupos etilénicamente insaturados del poliéster, incluyen, por ejemplo, ésteres vinílicos, compuestos vinílicos aromáticos y vinilnitrilos. Los ésteres vinílicos adecuados son, por ejemplo, acetato de vinilo y ésteres de ácido acrílico que

30

426339



5 tienen la fórmula $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOR}$ en la que R es un grupo alquilo, arilo, alcarilo, aralquilo o cicloalquilo. Por ejemplo, R puede ser un grupo alquilo 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- e iso-propilo, acrilatos de n-, iso- y terc-butilo.

10 Otros ésteres vinílicos adecuados incluyen, por ejemplo, los ésteres de fórmula $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}') \text{COOR}$, en la que R' es un grupo alquilo, arilo, alcarilo, aralquilo o cicloalquilo, pudiendo ser R y R' iguales o distintos. 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.

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

25 La proporción de monómero copolimerizable con el
poliéster etilénicamente insaturado a poliéster etilénicamente
insaturado en los precursores de la resina de poliéster cura-
da, puede ser, por ejemplo, del 30 al 90 % en peso de por lo
30 menos un poliéster etilénicamente insaturado a 70 - 10 % en

126339

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

La invención se ilustra ahora por los siguientes ejemplos en los cuales todas las partes se expresan en peso.

EJEMPLO 1

En un recipiente se mezclan partes iguales en peso de propilenglicol y anhídrido maléico y se calienta a 70°C durante 2 horas, tras lo cual se deja reposar a 50°C durante 5 días. El producto es un líquido viscoso claro que, mediante examen espectroscópico de resonancia magnética nuclear, demuestra estar libre de anhídrido o ácido maléico sin reaccionar.

En un recipiente se prepara una mezcla de resina de los siguientes componentes: 6,2 partes del aducto de propilenglicol/anhídrido maléico, 40,4 partes de un poliéster etilénicamente insaturado que tiene un índice de acidez de 50,8 mg KOH g⁻¹ y un índice hidroxilo de 69,3 mg KOH g⁻¹ y formado a partir de ácido fumárico, ácido isoftálico y propilenglicol (relación molar ácido fumárico: ácido isoftálico, 3:1), 30,8 partes de estireno, 9,25 partes de bisfenol-A oxipropilado que tiene un índice hidroxilo de 333 mg KOH g⁻¹, 13,35 partes de un poliisocianato que contiene 4:4'-difenilmetanodisocianato y que tiene una funcionalidad isocianato media de 2,7 y un índice isocianato de 409 mg KOH g⁻¹ (Suprasec DN, Imperial Chemical Industries Limited), 1 parte de peroxoato de terc-butilo y 0,1 partes de hidroquinona (como una solución al 33% en peso en trietilenglicol).

La mezcla de resina se mezcla con 100 partes de car-



bonato cálcico en polvo y se conforma a un laminado con 50 partes de fibras de vidrio "E" cortadas, de 25 mm, entre películas de polietileno. La resina que contiene carbonato cálcico y fibra de vidrio se deja reposar a temperatura ambiente durante 24 horas, tras lo cual se retiran las películas de polietileno para dejar una lámina fácilmente moldeable, plegable, no viscosa.

La lámina moldeable se moldea por compresión a 135°C durante 15 minutos, bajo una presión aplicada de 10,5 kg/cm², para formar una lámina rígida de 3,17 mm de espesor.

Se repite el procedimiento anterior para formar una lámina rígida de 3,17 mm de espesor, excepto que se omiten el carbonato cálcico y la fibra de vidrio, es decir, la lámina se forma solamente a partir de la mezcla de resina, y se mide la temperatura de distorsión térmica de la lámina empleando ASTM D648 a 18,5 kg/cm². La temperatura de distorsión térmica es de 104°C.

EJEMPLO 2

Se sigue el procedimiento del ejemplo 1 a excepción de que el poliéster empleado tiene un índice de acidez de 37,1 mg KOH g⁻¹ y un índice de hidroxilo de 51,7 mg KOH g⁻¹, utilizándose 9 partes de bisfenol-A oxipropilado, 6,5 partes de aducto de propilenglicol/anhidrido maléico, 31,3 partes de estireno y 13 partes de poliisocianato.

La lámina fácilmente moldeable, plegable, no viscosa, resultante, se moldea y calienta siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1, para producir una lámina rígida de 3,17 mm de espesor.

Se sigue el procedimiento anterior para formar una lámina rígida de 3,17 mm de espesor, excepto que se omiten el



carbonato cálcico y la fibra de vidrio, es decir, la lámina rígida se forma exclusivamente a partir de la mezcla de resina. La temperatura de distorsión térmica de esta lámina rígida, es de 100°C.

5

EJEMPLO 3

Se sigue el procedimiento del ejemplo 1, excepto que se utilizan 6,7 partes de bisfenol-A oxipropilado, 8,75 partes de aducto de propilenglicol/anhidrido maléico, 150 partes de carbonato cálcico en polvo y fibra de vidrio de 6 mm de longitud, y, en lugar del proceso utilizado en el ejemplo 1, la mezcla de resina se mezcla con el carbonato cálcico y la fibra de vidrio en un mezclador de paletas en Z y la mezcla resultante se vierte entre láminas de polietileno para formar una lámina fácilmente moldeable, no viscosa, plegable, después de reposar a temperatura ambiente durante 24 horas. La lámina moldeable se moldea por compresión siguiendo el proceso del ejemplo 1, para formar una lámina rígida.

10

15

20

Se sigue el procedimiento anterior para formar una lámina rígida de 3,17 mm de espesor, excepto que se omiten el carbonato cálcico y la fibra de vidrio. La temperatura de distorsión térmica de esta lámina rígida, es de 96°C.

EJEMPLO 4

Se sigue el proceso del ejemplo 1 excepto que se utilizan 32,6 partes de estireno y 9,4 partes de poliisocianato, omitiéndose el bisfenol-A oxipropilado, y utilizándose, en lugar del aducto de propilenglicol y anhidrido maléico, 17,6 partes de un aducto preparado haciendo reaccionar proporciones equimolares de trimetilolpropano de peso molecular 310 y anhidrido maléico, a 70°C, durante 2 horas, y a 50°C durante 5 días.

25

30

426339²¹ -



La lámina fácilmente moldeable, plegable y no viscosa, resultante, se moldea por compresión siguiendo el proceso descrito en el ejemplo 1, para producir una lámina rígida.

5 Se sigue el procedimiento anterior para producir una lámina rígida de 3,17 mm de espesor, excepto que se omiten el carbonato cálcico y la fibra de vidrio. La temperatura de distorsión térmica de esta lámina rígida es de 86°C.

EJEMPLO 5

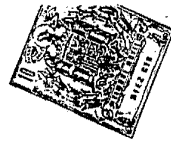
10 Se sigue el procedimiento del ejemplo 1 excepto que se utilizan 33,1 partes de estireno, 10 partes de poliisocianato y, además, 0,3 partes de octoato estannoso. Adicionalmente, el aducto de propilenglicol/anhidrido maléico empleado en el ejemplo 1 se reemplaza por 16,5 partes de un aducto formado por la reacción de glicerol oxipropilado de peso molecular 310
15 con anhidrido maléico en una proporción molar de 2:3, a 70°C durante 2 horas y a 50°C durante 5 días.

La resina se combina con carbonato cálcico y fibra de vidrio siguiendo el proceso del ejemplo 1 y se deja reposar entre láminas de polietileno a temperatura ambiente, durante
20 3 días, para producir una lámina fácilmente moldeable, plegable, no viscosa. La lámina se moldea entonces por compresión a 135°C durante 15 minutos, bajo una presión aplicada de 10,5 kg/cm², para producir una lámina rígida de 3,17 mm de espesor.

Se sigue el procedimiento anterior para producir
25 una lámina rígida de 3,17 mm de espesor, excepto que se omiten el carbonato cálcico y la fibra de vidrio. La temperatura de distorsión térmica de esta lámina rígida es de 104°C.

EJEMPLO 6

30 Siguiendo el procedimiento del ejemplo 1, se prepara una lámina fácilmente moldeable, plegable, de 3 mm de espe-



5 sor, a partir de 40,4 partes de poliéster etilénicamente insaturado como el utilizado en el ejemplo 1, 32,8 partes de estireno, 8,8 partes de poliisocianato como el utilizado en el ejemplo 1, 1 parte de peroctoato de terc-butilo, 0,3 partes de octoato estannoso y 0,1 partes de hidroquinona (como una solución al 33 % en peso en trietilenglicol) y 18 partes de un aducto formado por la reacción de cantidades equimolares de trimetilolpropano con un peso molecular de 310 y anhídrido de ácido a 70°C durante 2 horas y 50°C durante 5 días, omitiéndose como en el ejemplo 1 el carbonato cálcico y la fibra de vidrio.

10 La lámina moldeable se moldea por compresión siguiendo el proceso descrito en el ejemplo 1, para producir una lámina rígida que tiene una temperatura de distorsión térmica de 102°C. Con fines comparativos, se utiliza, en tres experimentos separados, el procedimiento del ejemplo 1, para preparar láminas fácilmente moldeables, plegables, a partir de las siguientes mezclas de resina, en cada una de las cuales se omitió el aducto de propilenglicol y anhídrido maléico.

20	<u>Experimento</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
	Poliéster etilénicamente insaturado, partes	43,4	43,4	40,4
	Estireno, partes	26,6	26,6	29,6
	Poliisocianato, partes	12,5	18,8	12,5
25	Bisfenol-A oxipropilado, partes	17,5	5,6	17,5
	Propilenglicol, partes	—	5,6	—
	Peroctoato de terc-butilo, partes	1	1	1
	Hidroquinona, partes	0,1	0,1	0,1

30 En cada experimento, las láminas moldeables fueron

426339



moldeadas por compresión para formar láminas rígidas, siguiendo el procedimiento del ejemplo 1. Las temperaturas de distorsión térmica de las láminas rígidas fueron, respectivamente, 78°C, 66°C y 70°C.

5

NOTA

10

15

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 Inglaterra con el nº 23044/73 de 15 de mayo de 1.973, acogándose 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 UNA COMPOSICION DE MOLDEO; caracterizándose por lo siguiente:

20

25

30

1.- Procedimiento para la obtención de una composición de moldeo, caracterizado porque comprende hacer reaccionar parcialmente: (a) de 10 a 90 % en peso de precursores de poliuretano que comprenden por lo menos un compuesto polifuncional que contiene por lo menos dos grupos reactivos con isocianato, por lo menos un poliisocianato y por lo menos un compuesto etilénicamente insaturado que contiene por lo menos un grupo reactivo con el compuesto polifuncional y/o con el poliisocianato, siendo copolimerizable el compuesto etilénicamente insaturado con el monómero etilénicamente insaturado de (b) y teniendo un peso molecular no superior a 750; y (b) de 90 a 10 % en peso de precursores de resina de poliéster que comprenden por lo menos un poliéster etilénicamente insaturado y por

Por



5 lo menos un monómero etilénicamente insaturado y copolimeri-
zable con éste; haciéndose reaccionar entre sí; en la mezcla,
el compuesto polifuncional, el poliisocianato y el compuesto
etilénicamente insaturado, siendo sustancialmente no-copolime-
rizado el monómero etilénicamente insaturado con el compuesto
etilénicamente insaturado y con el poliéster etilénicamente
insaturado.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque se hacen reaccionar preferentemente entre 20
y 80 % en peso de precursores de poliuretano y entre 80 y 20 %
en peso de precursores de resina de poliéster curado, y más
preferencialmente entre 30 y 70 % en peso o más y entre 70 y
30 % en peso, o menos, respectivamente.

15 3.- Procedimiento según cualquiera de las reivindi-
caciones 1 y 2, caracterizado porque la proporción molar de
grupos isocianato en el diisocianato a grupos reactivos con
los grupos isocianato en el compuesto difuncional más poli-
éster etilénicamente insaturado, es de 0,8:1 a 1,2:1, prefe-
rentemente entre 0,9:1 y 1,1:1.

20 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindi-
caciones 1 a 3, caracterizado porque el diisocianato en los
precursores de poliuretano es 4,4'-difenilmetanodiisocianato.

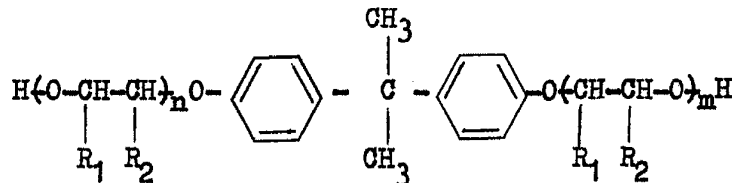
25 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindi-
caciones 1 a 4, caracterizado porque el diisocianato en los
precursores de poliuretano es dicitclohexilmetanodiisocianato,
hexametilendiisocianato, 2,4-toluenodiisocianato ó 2,6-tolueno-
diisocianato, o una mezcla de dichos toluenodiisocianatos.

30 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindi-
caciones 1 a 5, caracterizado porque el compuesto difuncional
en los precursores de poliuretano es un diol.

kg



7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el diol es de la estructura:



5 donde R_1 y R_2 se seleccionan entre átomos de hidrógeno y grupos hidrocarbilo, n y m son cada uno número enteros, y n más m está dentro de la gama de 2 a 4.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque uno de R_1 y R_2 es hidrógeno y el otro es metilo.
10

9.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el diol es poli(etilenglicol).

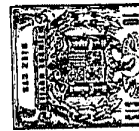
10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el compuesto difuncional en el poliuretano es un poliéster saturado.
15

11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el compuesto etilénicamente insaturado en los precursores de poliuretano, contiene por lo menos un grupo reactivo con el poliisocianato.

12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el compuesto etilénicamente insaturado en el precursor de poliuretano, contiene por lo menos un grupo -OH.
20

13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el compuesto etilénicamente insaturado tiene la estructura $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-\text{COO}(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, donde R_1 es hidró-
25

29



geno o metilo y x es un entero comprendido dentro de la gama entre 2 y 10.

5 14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el compuesto etilénicamente insaturado en los precursores de poliuretano, es el producto de reacción de un material etilénicamente insaturado y el compuesto polifuncional, conteniendo el producto de reacción por lo menos un grupo reactivo con el poliisocianato.

10 15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque el compuesto etilénicamente insaturado es el producto de reacción de un poliol y de un ácido o anhídrido etilénicamente insaturado.

15 16.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque el compuesto etilénicamente insaturado es el producto de reacción de un alquilenglicol y ácido maléico o anhídrido maléico.

17.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque el alquilenglicol es propilenglicol.

20 18.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el compuesto etilénicamente insaturado es según se menciona como tal o es parte del compuesto polifuncional en los precursores de poliuretano.

25 19.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cantidad de compuesto etilénicamente insaturado en los precursores de poliuretano es tal que el número de equivalentes de insaturación etilénica proporcionado por el compuesto al número de moles de precursores de poliuretano, está dentro de la gama de 0,1 a 0,6.

30 20.- Procedimiento según la reivindicación 19, carac-

209

426339

- 27 -



terizado porque la cantidad de compuesto etilénicamente insaturado es tal que la relación está dentro de la gama comprendida entre 0,2 y 0,5.

5

21.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el peso molecular del compuesto etilénicamente insaturado no es superior a 600, preferentemente no superior a 500.

10

22.- Procedimiento para la obtención de una composición de moldeo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 27 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

12 JUL 1974

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GÓMEZ ACEDO Y C^{DA}

P. p. Firmado: L. García Fernández

pej