

Int. Cl.:
C 08 G 22/04

438218

PATENTE DE INVENCION

Le A 15 764 - Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIALES SINTETICOS
RETICULADOS.

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, re-
sidente en Leverkusen-Bayerwerk, República Fe-
deral Alemana.

Ya se conocen al obtener materiales sintéticos ce-
lulares a partir de mezclas de resinas de poliésteres in-
saturados y saturados, estireno, diisocianatos y peróxi-
dos orgánicos (Patente US 2.642.403). Los poliésteres
empleados son resinas de alto peso molecular, altamente

viscosas hasta sólidas. Esto tiene la desventaja de que el emplear tales resinas no se pueden emplear, ó solo en cantidades muy reducidas, los materiales de carga. Las resinas de poliéster empleadas contienen proporciones solo muy reducidas de grupos hidroxilo, que solo permiten unas proporciones muy reducidas de enlaces uretano en los materiales sintéticos celulares. Otra desventaja es la reducida densidad de reticulación. Como consecuencia de la reducida densidad de reticulación se obtienen, en los materiales sintéticos celulares, una estabilidad térmica mala e insuficiente estabilidad a los productos químicos y disolventes.

Además se conocen, para la obtención de revestimientos, lacas y adhesivos, soluciones adecuadas que se caracterizan por contener compuestos polioxi, poliisocianatos y compuestos de vinilo polimerizables, como disolventes (Patente alemana 951.729). Según las enseñanzas de la patente alemana 956.720 se recomiendan las mismas soluciones también para la obtención de cuerpos conformados, inclusive aquellos de materiales espumados. Las desventajas arriba mencionadas valen totalmente para las dos publicaciones últimamente mencionadas. Una desventaja adicional de las soluciones recomendadas en estas publicaciones es el hecho de que los compuestos polioxi, en algunos casos, están totalmente libres de compuestos insaturados, de manera que los compuestos de vinilo capaces de polimerización no pueden formar copolimerizados de ninguna clase.

El empleo de los poliésteres insaturados usuales, compuestos de vinilo y la adición de isocianatos se recomienda también en las patentes alemana 963.019, francesa 1.107.741 y francesa 1.130.293. Las desventajas antes mencionadas se presentan aquí en igual forma.

Finalmente se conoce también el hacer reaccionar con los isocianatos los poliésteres insaturados antes de la copolimerización con los compuestos de vinilo (Patente alemana 895.529). Este procedimiento tiene la desventaja de que los poliésteres modificados con uretano tienen una viscosidad aún mayor que los poliésteres insaturados usuales. También se ha propuesto un procedimiento para la obtención de materiales espumados de poliuretano de alto peso molecular (patente alemana 945.479), que se caracteriza porque poliésteres insaturados, conteniendo total o principalmente grupos finales carboxilo, ramificados o lineales y compuestos de vinilo, o de alquilo, copolimerizables, se hacen reaccionar en presencia de aceleradores de la polimerización con poliisocianatos. La desventaja de este procedimiento consiste en que los poliésteres, que contienen grupos finales carboxilo, son sustancias sólidas hasta altamente viscosas. Otra desventaja es el hecho de que, según el procedimiento, solo se pueden obtener materiales espumados.

Mediante la presente invención se pone ahora a disposición un nuevo procedimiento para la obtención de materiales sintéticos reticulados que reúne en sí, en forma hasta ahora no conocida, las ventajas de una viscosidad reducida en la mezcla de reacción que conduce al material sintético y la posibilidad que esto implica de poder emplear grandes cantidades de materiales de carga, una alta resistencia mecánica, lo que se refleja especialmente en unos valores muy buenos en la resistencia a la flexión y el grado de Martens. Especialmente de destacar en el procedimiento de la presente invención, descrito a continuación, es la observación a realizar repetidas veces de que la resistencia a la flexión en los productos del procedimiento, al emplear simultáneamente materiales de carga inertos, más bien

aumenta que disminuye.

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de materiales sintéticos reticulados, mediante reacción de poliisocianatos, compuestos polihidroxílicos y monómeros olefinicamente insaturados, en caso dado en presencia de catalizadores y/u otros agentes auxiliares y aditivos, caracterizado porque

a) como compuestos polihidroxílicos se emplean polihidroxi-poliésteres olefinicamente insaturados del índice OH 200 - 1000, del peso molecular 200 - 800 y con un contenido en enlaces dobles de 0,1 - 0,5 equivalentes gramo de enlaces dobles C=C por 100 g ó mezclas de los compuestos polihidroxílicos saturados, en si conocidos en la industria de los poliuretanos, con polihidroxi-poliésteres olefinicamente insaturados, con un índice OH medio de 200 - 1000, con un peso molecular de 200 - 800 y un contenido en enlaces dobles de 0,1 - 0,5 equivalentes gramo de enlaces C=C por 100 g,

b) como monómeros olefinicamente insaturados se emplean compuestos olefinicamente insaturados que, como máximo, contienen un grupo reactivo con respecto a los grupos isocianato, con un punto de ebullición entre 40 y 250°C, en una cantidad tal de manera que por enlace doble, olefinicamente insaturado, de los compuestos polihidroxílicos mencionados bajo a) se presenten 0,3 - 5 enlaces dobles olefinicamente insaturados, provenientes del monomero polimerizable, y

c) las cantidades de los reactantes, por lo demás, se seleccionan de manera que en la mezcla de reacción, por grupo hidroxilo, estén presentes 0,3 - 5 grupos isocianato.

En los compuestos polihidroxílicos a) a emplear en el procedimiento de la presente invención, se trata de polihidroxi-

5
10
15
20
25
30

liésteres insaturados del margen OH entre 200 y 1000, preferentemente entre 300 y 600, del peso molecular entre 200 y 800, preferentemente entre 200 y 600, y con un contenido en enlaces dobles de 0,1 a 0,5, preferentemente 0,15 - 0,45 o bien de mezclas de compuestos polihidroxílicos saturados, en si conocidos en la química de los poliuretanos, con polihidroxipoliésteres insaturados con un índice OH medio de 200 a 1000, preferentemente entre 300 y 600, con un peso molecular medio entre 200 y 800, preferentemente entre 300 y 600, con un peso molecular medio entre 200 y 800, preferentemente entre 200 y 600 y con un contenido en enlaces dobles medio de 0,1 - 0,5 preferentemente entre 0,15 y 0,45.

Estos compuestos polihidroxílicos a) presentan una viscosidad a 25°C de 0,2 - 500 P, especialmente de 5 - 300 Poise. El contenido en enlaces dobles se puede determinar según DIN 16 945, hoja 13. Todas las indicaciones numerales a este respecto designan el número de gramo-equivalentes en enlaces dobles C=C por 100 g.

En los polihidroxipoliésteres insaturados, esenciales según la presente invención, se trata preferentemente de poliésteres de ácidos policarboxílicos, en cada caso con 4 - 10 átomos de carbono, tales como por ejemplo, ácido meléico, anhídrido de ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacoico, ácido citraico, ácido tetrahidroftálico y cantidades en exceso de alcoholes alifáticos polivalentes y/o poliéteralcoholes, preferentemente con 2 - 17 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, octaetilenglicol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,6-hexandiol, 2,2-dimetil-1,3-propandiol, 2,5-dimetil-2,5-hexandiol, 1,4-bis-hidroxi-etilbenceno, 1,4-dihidroxi-ciclo

hexano, 4,4'-bis-hidroxi-etil-difenildimetilmetano, trimetilol-
propano, pentaeritrita, así como productos de reacción de los
mencionados alcoholes, libres de grupos éter, con 1,2-epóxidos,
tales como, por ejemplo óxido etilénico, óxido propilénico. En
5 lugar de los alcoholes mencionados se pueden emplear también
los correspondientes anhídridos, es decir, los correspondientes
éteres cíclicos, especialmente los correspondientes 1,2-epóxi-
dos.

Además de los ácidos policarboxílicos olefinicamente in-
10 saturados, mencionados, se pueden emplear, en la obtención de
los polihidroxipoliésteres insaturados, a emplear según la pre-
sente invención, también ácidos policarboxílicos o bien anhi-
dridos de ácidos policarboxílicos, que no contengan enlaces do-
bles olefinicos, tales como, por ejemplo, ácido ftálico, ácido
15 hexahidroftálico, ácido adípico y similares. Al emplear los po-
lihidroxipoliésteres insaturados como único componente polihid-
roxílico a) se dimensionaran las proporciones cuantitativas de
sus productos de partida, empleados para su obtención, de mane-
ra que se cumplan las condiciones arriba mencionadas respecto
20 al índice hidróxilo, peso molecular y contenido en enlaces do-
bles.

Como ya se ha mencionado, también es posible emplear en el
procedimiento de la presente invención los polihidroxipoliéster-
res insaturados en mezcla con los compuestos polihidroxílicos
25 saturados, en sí conocidos en la química de los poliuretanos,
debiéndose, sin embargo, también aquí tener cuidado de que en
la composición de la mezcla se cumplan las condiciones arriba
indicadas respecto al número medio de OH, peso molecular medio
y contenido medio en enlaces dobles de la mezcla. Como compues-
30 tos polihidroxílicos saturados, en caso dado a emplear simultá-

neamente, entran especialmente en consideración los polihidro-
xipoliésteres y/o polihidroxipoliésteres en sí conocidos en la
química de los poliuretanos, del peso molecular entre 400 y
6000, así como los compuestos polihidroxílicos de bajo peso mo-
5 lecular con un peso molecular inferior a 400.

Polihidroxipoliésteres adecuados son, por ejemplo, aque-
llos de los ácidos policarboxílicos, que no llevan los enlaces
dobles olefinicos, arriba mencionados como ejemplo, o bien los
anhídridos de ácidos policarboxílicos y los polioles menciona-
10 dos como ejemplos.

Ejemplos de polihidroxipoliésteres adecuados son especial-
mente los productos de etoxilación y/o propoxilación de molé-
culas iniciadoras de bajo peso molecular, tales como, por ejem-
plo, agua, etilendiamina, hexametildiamina o los polioles de
15 bajo peso molecular adecuados para la obtención de poliésteres
insaturados, ya mencionados como ejemplos.

Como polioles de bajo peso molecular, es decir, con un
peso molecular inferior a 400, entran especialmente en conside-
ración los compuestos mencionados como ejemplo más arriba como
20 materiales de partida para la obtención de los poliésteres.

Monómeros olefinicamente insaturados b), a emplear en el
procedimiento de la presente invención, son compuestos arbitra-
rios que llevan enlaces dobles olefinicos como máximo con un
grupo reactivo respecto a los grupos isocianato, del margen de
25 ebullición entre 40 y 250°C. Ejemplos de tales compuestos son:
estireno, metilestireno, divinilbenceno, acrilato de metilo,
metacrilato de metilo, acrilato de butilo, metacrilato de buti-
lo, acrilonitrilo, ftalato de dialilo, acetado de vinilo, clo-
ruro de vinilo, 2-hidroxipropilacrilato, 2-hidroxipropilmeta-
30 crilato y similares. Preferentemente se emplea el estireno como

monómero b) insaturado.

Los poliisocianatos a emplear en el procedimiento de la presente invención son todos los poliisocianatos arbitrarios, en sí conocidos en la química de los poliuretanos, tales como

5 tolulendiisocianato, difenilmetan-diisocianatos, hexamétilen-diisocianato, trimetil-hexamétilen-diisocianato, isoforon-diisocianato. También se pueden emplear prepolímeros conteniendo grupos isocianato, que se forman de diisocianatos y alcoholes polivalentes por enlace mediante enlaces uretano, de diisocianatos y agua, por enlace mediante enlaces biuret, o de diisocianatos por enlace mediante grupos isocianurato. Ejemplos de tales prepolímeros conteniendo grupos isocianurato son el producto que se forma de 3 moles de tolulendiisocianato y 1 mol de trimetilolpropano, el biuret formado de 3 moles de hexamétilen

10 diisocianato y 1 mol de agua, y el poliisocianato conteniendo grupos isocianurato obtenible en forma conocida de 2,4-diisocianatotolueno (patente US 3 645 979). Preferentemente se emplean en el procedimiento de la presente invención los conocidos productos de fosgenación de condensados de anilina/formaldehído que, por lo general, se componen de un 40-80% en peso de isómeros de diisocianato-difenilmetano y en un 60-20% en peso de poliisocianatos de mayor nucleidad de la serie difenilmetano.

Las proporciones cuantitativas, en las que se pueden emplear los poliisocianatos, los poliésteres insaturados y los

25 monómeros copolimerizables, pueden oscilar entre amplios límites y dependen de las propiedades deseadas de las mezclas, así como de las propiedades deseadas de los poliuretanos reticulados.

Por lo general se seleccionan las proporciones cuantitativas de los reactantes de manera que en la mezcla de reacción

30

por grupo hidroxilo, correspondan 0,3 - 5, preferentemente 0,8 - 3 grupos isocianato y, por un enlace doble olefínico de los componentes a), 0,3 - 5, preferentemente 0,5 - 3 enlaces dobles de los componentes b). Para la preparación de la mezcla no se precisan, por lo general, temperaturas más elevadas. En la mayoría de los casos es por lo tanto suficiente mezclar entre sí los tres componentes a temperatura ambiente.

Según la reactividad de los compuestos así como para influenciar la duración de uso de la mezcla y su tiempo de endurecimiento, puede ser ventajoso emplear agentes auxiliares en cantidades de 0,001 - 10% en peso, referido a la mezcla de los tres componentes esenciales, como tales sean mencionados: los catalizadores de la polimerización, tales como, por ejemplo, peróxido benzofínico, peróxido dicumílico, peróxido terc.butilcumílico, peróxido de metiletilcetona, los aceleradores de la polimerización, tales como amina, sales de cobalto o de vanadio, los inhibidores, tales como, por ejemplo, hidroquinona, terc.butilpirocatequina, los catalizadores de poliadición, tales como, por ejemplo, dimetilbencilamina, naftenato de zinc, compuestos orgánicos del estaño.

Preferentemente se emplean en el procedimiento de la presente invención los catalizadores iniciadores de la reacción de polimerización radical, especialmente los conocidos catalizadores de peróxido, en cantidades de un 0,001 - 6,0% en peso, referido a la cantidad total de los compuestos, reactivos bajo poliadición y/o polimerización, presentes en la mezcla de reacción.

Como ya se ha mencionado, las ventajas del procedimiento de la presente invención están justificadas en el hecho de que a la mezcla de reacción se le pueden agregar grandes cantida-

des, es decir, hasta un 400% en peso, referido a los componentes reactivos, de materiales de carga inertes. Tales materiales de carga son, por ejemplo, cuarzo molturado, creta, óxido de aluminio, hidrato de óxido de aluminio ó también pigmentos, tales como, por ejemplo, dióxido de titanio, óxido libre y similares. Además, a la mezcla de reacción se le pueden agregar plastificantes, tales como ftalato dibutílico, agentes inhibidores de la inflamación, tales como compuestos halogenados, trióxido de antimonio, materiales de refuerzo, tales como por ejemplo, fibras de vidrio o tejidos de vidrio, o bien esteras de vidrio.

Además se pueden emplear líquidos inertes evaporables, tales como por ejemplo, hidrocarburos fluorados o agentes disociadores de gas, tales como por ejemplo, azodicarbonamida, así como agua, para obtener materiales sintéticos celulares. Aquí se pueden agregar también estabilizadores de la espuma, tales como por ejemplo, compuestos orgánicos del silicio.

Además, se pueden agregar termoplásticos disueltos en disolventes orgánicos, o pulverulentos, tales como por ejemplo, una solución de acetato de polivinilo en estireno o polvo de polietileno, para, de esta manera, obtener estructuras de poros extremadamente finos y contrarrestar en la merma por reacción.

Además, se pueden emplear al mismo tiempo aditivos ligadores de agua, tales como, por ejemplo, aluminosilicato de sodio, para ligar también las reducidas cantidades de agua si, en forma sencilla, se quieren obtener poliuretanos reticulados totalmente libres de burbujas.

La transformación de las mezclas de los poliésteres insaturados, los poliisocianatos y monómeros copolimerizables des-

critos, en caso dado en mezcla con los agentes auxiliares y aditivos mencionados, se puede efectuar dejando reposar a temperatura ambiente, ó por calentamiento a temperaturas más altas hasta unos 220°C. Según la actividad de la mezcla se puede desarrollar la solidificación en pocos minutos o en varias horas.

Para lograr propiedades óptimas con respecto a la estabilidad de forma bajo calor y resistencia a los disolventes puede ser ventajoso efectuar, después de la solidificación, un tratamiento térmico a temperaturas más elevadas preferentemente hasta 250°C.

Durante la solidificación, así como también durante el tratamiento térmico, puede actuar la presión atmosférica natural. También es posible aplicar depresión o sobrepresión. Frecuentemente es ventajoso endurecer las mezclas de la presente invención según el procedimiento de inyección de la publicación alemana DOS 2 017 506, siendo posibles tiempos de conformación breves y obteniéndose cuerpos colocados libres de burbujas y rechupes. Para ello se pasa la mezcla líquida bajo depresión a través de una tubería a un molde que tiene una temperatura más alta que la mezcla y se mantiene en el molde bajo la presión, transmitida por la mezcla líquida a través de la tubería, o una presión mayor, hasta solidificar.

Además, es posible interrumpir la transformación de las mezclas líquidas a los poliuretanos reticulados en un momento arbitrario y continuarla en cualquier otro momento después, en caso dado bajo ulterior conformación. Una interrupción se puede efectuar, por ejemplo, en un estado de la reacción en la que obtenga un producto de reacción a temperatura ambiente sólido o altamente viscoso, aún conformable bajo calor y presión. Este método de trabajo se recomienda especialmente en la técnica

de la elaboración de masas de extrusión, la obtención de materiales prensados en capas y en la técnica de las esteras de resina.

5 Los poliuretanos reticulados según la presente invención son adecuados para múltiples aplicaciones industriales. Por ejemplo, se pueden obtener cuerpos conformados por colada en moldes. Además se pueden efectuar encamados de los más distintos materiales, tales como, por ejemplo, metal, vidrio, material sintético. Además, se puede realizar adhesiones, recubrimientos y revestimientos. Debido a las buenas propiedades de aislamiento eléctrico se pueden fabricar materiales aislantes y elementos de construcción electrotécnicos, tales como, por ejemplo, aisladores, piezas de interruptores, impregnaciones. Otras posibilidades de aplicación son los materiales espumados, 15 por ejemplo, para los aislamientos térmicos y aglutinantes para arenas de moldeo, tal y como se emplean en la industria de la colada de metales. Además, los poliuretanos reticulados son adecuados para solidificar formaciones geológicas, por ejemplo, carbón y minerales y se pueden emplear como masas de solidificación en la minería, construcción de túneles, construcción de diques y demás construcciones. 20

Es especialmente sorprendente que el procedimiento de la presente invención permita la obtención de materiales sintéticos que, además de un alto grado Martens, tengan una excelente resistencia a la flexión y una resistencia al impacto muy buena, ya que es un hecho conocido que una alta estabilidad térmica lograda por una mayor densidad de reticulación va frecuentemente emparejada con un aumento de la fragilidad de los materiales sintéticos. 25

30 Ejemplo 1

110 partes en peso de un poliéster insaturado, obtenido de anhídrido de ácido meléico y 1,2-propandiol por esterificación térmica, con una viscosidad de 22.000 cP/25°C, un índice OH de 212, un índice de acidez de 2,5, un peso molecular de 530 y un contenido en enlaces dobles de 0,43, se mezclan con 0,02 partes en peso de hidroquinona y 45 partes en peso de estireno. La solución estirénica obtenida, con un contenido en estireno de un 29%, muestra una viscosidad de 95 cP a 25°C, lo que corresponde a 1/20 de la viscosidad que generalmente se mide en las soluciones de estireno de poliésteres insaturados.

A la solución se agregan 12 partes en peso de fluorotriclorometano, 4 partes en peso de una solución de naftenato de cobalto, contenido un 1% de cobalto, en estireno, 2 partes en peso de dilaurato de estaño dibutílico y 1 parte en peso de estabilizador de espuma de polisiloxano, usual en el mercado.

En una segunda colada se agregan 100 partes en peso de un isocianato obtenido por fosgenación de un condensado de anilina-formaldehído, que en más de un 50% se compone de isómeros de difenilmetandiisocianato, y que tiene un contenido en NCO de un 31%, así como una viscosidad de 130 cP/25°C, con 6 partes en peso de una solución al 40% de peróxido de metiletilcetona en difenilftalato.

Los dos líquidos se reúnen a temperatura ambiente y se agita intensamente. Se obtiene un líquido homogéneo, inicialmente altamente viscoso, que después de unos 30 segundos se espuma a 15 veces su volumen bajo desarrollo de calor y solidifica como espuma. Después de enfriar a temperatura ambiente se pasa el material espumado duro obtenido a un armario calentador y la calefacción se gradúa a 200°C. Después de 5 horas se abre el armario secador y por presión con un objeto duro se

aprecia que la dureza de la espuma a la alta temperatura es prácticamente la misma como a temperatura ambiente.

Ejemplo 2

5 85 partes en peso del poliéster insaturado, descrito en el ejemplo 1, se agitan con 65 partes en peso de estireno y 0,02 partes en peso de hidroquinona. Después se agregan, bajo agitación, 100 partes en peso del poliisocianato descrito en el ejemplo 1, 10 partes en peso de una pasta de un 50% en peso de aceite de ricino y 50% en peso de aluminosilicato sódico secado, 5 partes 10 en peso de una pasta de 50% en peso de peróxido benzóico y 50% de ftalato dibutílico y 450 partes en peso de cuarzo multigrado. Se obtiene una masa de colada que, a temperatura ambiente, tiene un tiempo de procesabilidad de 4 horas.

15 Para eliminar las burbujas de aire, introducidas por la agitación, se agita la masa de resina de colada durante 10 minutos, en vacío a 5-10 Torr. La masa de resina de colada se vierte entonces en un molde de metal calentado a 80°C para la fabricación de placas. Después de 5 horas se desmoldea y se obtiene una placa de material sintético homogénea, libre de burbujas y rechupes. Para su endurecimiento total se trata la placa 20 térmicamente en un armario calentador durante 15 horas a 200°C. Las siguientes propiedades caracterizan el material:

25	Módulo de elasticidad:	102300 kp/cm ²	(DIN 7735)
	Resistencia a la flexión:	1400 kp/cm ²	(DIN 53452)
	Estabilidad de forma bajo calor, Grados Mrtens:	198°C	(DIN 53458)
	Resistencia al impacto:	8 kp/cm ²	(DIN 53453)

Ejemplo 3

30 110 g de un poliéster insaturado, obtenido de anhídrido de ácido meléico y dietilenglicol por esterificación térmica, con un índice OH de 317, un índice de acidez de 5,1, una viscosidad de

4500 cP/25°C, un peso molecular de 350 y un contenido en enlaces dobles de 0,34, se mezclan con 75 partes en peso de estireno y 0,04 partes en peso de hidroquinona. Se obtiene una solución con un contenido en estireno de un 40% y una viscosidad de 20 cP/25°C.

A esto se agregan 20 partes en peso de una pasta de partes iguales de aceite de ricino y aluminosilicato sódico, 6 partes en peso de una pasta de partes iguales de peróxido de benzoylo y ftalato dibutílico y 520 partes en peso de cuarzo molido y 100 partes en peso del poliisocianato descrito en el ejemplo 1. La masa líquida obtenida se agita durante 15 minutos. Reacciona muy rápidamente bajo autocalentamiento.

Vertiéndola sobre sustratos se pueden obtener recubrimientos de endurecimiento muy rápido que tienen una superficie dura, brillante y son muy estables contra los disolventes y los productos químicos.

Como descrito en el ejemplo 2 se pueden obtener también placas de material sintético que tienen las siguientes propiedades:

Módulo de elasticidad:	90100 kp/cm ²	(DIN 7735)
Resistencia a la flexión:	1700 kp/cm ²	(DIN 53452)
" a la tracción:	850 kp/cm ²	(DIN 53455)
Estabilidad de forma bajo calor, grados Mrtens:	97°C	(DIN 53458)
Resistencia al impacto:	14 kpcm/cm ²	(DIN 53453)

Si de la misma mezcla se preparan placas de material sintético en igual forma pero sin el empleo simultáneo de cuarzo molido se miden las siguientes propiedades:

Módulo de elasticidad:	29400 kp/cm ²
Resistencia a la flexión:	1520 kp/cm ²

Resistencia a la tracción: 740 kp/cm²
Estabilidad de forma bajo calor, Grados Mrtens: 90°C
Resistencia al impacto: 26 kpcm/cm²

Ejemplo 4

5
90 partes en peso de un poliéster insaturado, obtenido de un anhídrido de ácido maléico y 1,2-propandiol por esterificación térmica, con un índice OH de 320, un índice de acidez de 7,5, una viscosidad de 6300 cP/25°C, un peso molecular de 290 y un contenido en enlaces dobles de 0,42, se mezclan con 80 partes
10 en peso de estireno y 0,03 partes en peso de hidroquinona. Se obtiene una solución estirénica con un contenido en estireno de un 47% y una viscosidad de 12 cP/25°C.

A esto se agregan 10 partes en peso de una pasta de partes iguales de aceite de ricino y aluminosilicato sódico, 5 partes
15 en peso de una pasta de partes iguales de peróxido benzoylico y dibutilftalato, 100 partes en peso del isocianato mencionado en el ejemplo 1 y 570 partes en peso de cuarzo molturado. Se agita durante 5 minutos en vacío a 5-10 Torr y se obtiene una
20 masa de resina de colada con un tiempo de procesabilidad de 3 horas.

Como descrito en el ejemplo 2 se preparan placas que muestran las siguientes propiedades:

Módulo de elasticidad: 118000 kp/cm² (DIN 7735)
Resistencia a la flexión: 1500 kp/cm² (DIN 53452)
25 Resistencia al impacto: 9 kpcm/cm² (DIN 53453)
Estabilidad de forma bajo calor, Grados Mrtens: 139°C (DIN 53458)
Resistencia a la tracción: 1100 kp/cm² (DIN 53455)

Si de la misma mezcla, pero sin el empleo de cuarzo molturado,
30 se preparan en igual forma placas de material sintético estas

presentan las siguientes propiedades:

Módulo de elasticidad:	34800 kp/cm ²
Resistencia a la flexión:	1300 kp/cm ²
Resistencia al impacto:	13 kpcm/cm ²
Estabilidad de forma bajo calor, Grados Mrtens:	115°C
Resistencia a la tracción:	920 kp/cm ²

Ejemplo 5

126 partes en peso de un poliéster insaturado, preparado de anhídrido de ácido maléico y dipropilenglicol por esterificación térmica, con un índice OH de 325, un índice de acidez de 10,1 y una viscosidad de 1030 cP/25°C, un peso molecular de 360 y un contenido en enlaces dobles de 0,29, se agitan con 60 partes en peso de estireno y 0,03 partes en peso de hidroquinona. Se obtiene una solución del poliéster insaturado conteniendo un 32% de estireno con una viscosidad de 25 cP/25°C.

Se agregan 100 partes en peso del poliisocianato descrito en el ejemplo 1, 15 partes en peso de una pasta de partes iguales de aluminosilicato sódico y aceite de ricino, 5 partes en peso de una pasta de partes iguales de peróxido benzóilico y dibutilftalato, así como 575 partes en peso de cuarzo molido. La masa de colada se agita durante 5 minutos en vacío. Después de esto tiene un tiempo de procesabilidad de más de 3 horas.

La masa se vierte en un molde de acero para la obtención de un soporaaislador de 10 kV con armadura de latón incorporada. Un molde de acero tiene una temperatura de 80°C. Después de 3 horas se retira el soporte aislador y se trata térmicamente durante 15 horas a 130°C. Tiene un buen efecto eléctricamente aislante. Con una longitud de 130 mm asciende la tensión de ruptura a 75 kV, la fuerza de cambio a 750 kp. Hasta tensiones

de ensayo de 25 kv el aislador está libre de fenómenos de descargas parciales.

Ejemplo 6

5 130 partes en peso de un producto de esterificación, obtenido de 2,1 moles de 1,3-butandiol y 1 mol de anhídrido de ácido málico por esterificación térmica, con un índice OH de 418, un índice de acidez de 16, una viscosidad de 1260 cP/25°C, un peso molecular de 275 y un contenido en enlaces dobles de 0,38, 10 100 partes en peso de estireno y 0,04 partes en peso de hidroquinona se agitan a temperatura ambiente. La solución tiene una viscosidad de 18 cP/25°C.

15 La solución de mezcla con 125 partes en peso de una mezcla de un 60% de 2,4'- y un 40% de 4,4'-diisocianatofenilmetano, que a 25°C tiene una viscosidad de 60 cP y un contenido en NCO de 33,7%, y a continuación con 6,5 partes en peso de peróxido terc.butilcumílico.

20 En una amasadora se mezcla la solución con 350 partes en peso de cuarzo molturado (10 partes de aluminosilicato sódico secado, del tipo zeolita), 150 partes en peso de fibras de vidrio con 6 - 12 mm de longitud de fibras y 2 partes en peso de hollín. Se obtiene una masa de prensado pastoso-untuosa que es adecuada para su inmediata elaboración ulterior. Si se esperan 25 unas 24 horas hasta su ulterior elaboración la masa de prensado ha solidificado ampliamente, pero a altas temperaturas se puede aún conformar bajo presión.

30 En un útil de acero calentado se pueden obtener, a 160°C y una presión de unos 50 kp/cm², de la masa de prensado descrita, en 10 minutos, piezas prensadas con extraordinaria dureza y tenacidad. Mediante ulterior endurecimiento durante 6 horas a 200°C son las piezas prensadas también igual de duras a esta

temperatura.

Ejemplo 7

230 partes en peso de un producto de esterificación de 2,1 moles de un producto de propoxilación de trimetilolpropano y óxi
5 do propilénico en proporción molar de 1:3 y 1 mol de anhídrido de ácido maléico con un índice OH de 333, un índice de acidez de 3,3, una viscosidad de 18000 cP/25°C, un peso molecular de 695 y un contenido en enlaces dobles de 0,14, se mezclan con
10 100 partes en peso de estireno y 0,03 partes en peso de hidroquinona. Después se mezcla con 12 partes en peso de trietanolamina y, después de agitar, con 9 partes en peso de una pasta de peróxido benzoílico al 50% en dibutilftalato. Continuando la agitación se mezcla con 300 partes en peso de cuarzo molido,
15 50 partes en peso de sulfato de bario, 15 partes en peso de un aluminosilicato sódico secado, del tipo zeolita, 50 partes en peso de dióxido de titanio y 30 partes en peso de marrón de óxido de hierro.

La mezcla total obtenida se mezcla con 150 partes en peso del poliisocianato descrito en el ejemplo 1, y se vierte sobre
20 un piso de hormigón en bruto. Después de algunas horas endurece la masa a un recubrimiento tenaz-duro que, después de algunos días, no es atacado ni por los disolventes más extremadamente agresivos, tales como cloruro metilénico, ni por los productos químicos tales como ácido sulfúrico y ácido fosfórico.

25 Ejemplo 8

Se seleccionan las mismas condiciones como en el ejemplo 5, con la única diferencia de que, en lugar del poliisocianato allí mencionado, se emplea la misma cantidad de dimetildisocianato difenilmetano como mezcla de isómeros. La viscosidad de
30 la mezcla obtenida prácticamente no ha variado, el tiempo de

procesabilidad asciende ahora a más de 8 horas. Todas las demás propiedades medidas, especialmente los valores eléctricos y mecánicos, prácticamente no han variado.

Ejemplo 9

5 100 partes en peso del poliéster insaturado descrito en el ejemplo 6 de 1 mol de anhídrido de ácido málico y 2,1 moles de 1,3-butandiol, con un índice OH de 418, un índice de acidez de 16, una viscosidad de 1260 cP a 25°C, un peso molecular de 275 y un contenido en enlaces dobles de 0,38, se mezclan con 80 partes en peso de estireno, 10 partes en peso de una pasta al 50% de aluminosilicato sódico en aceite de ricino, 3 partes en peso de peróxido terc.butilcumílico y 145 partes en peso de un prepolímero de isocianato. El prepolímero de isocianato se compone de un 93% de 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianatodifenilmetano y un 7% de dipropilenglicol y tiene un contenido en isocianato de un 22% de NCO y una viscosidad de 1500 cP a 25°C.

15 Se mezcla con 480 partes en peso de cuarzo molido y 5 partes en peso de marrón de óxido de hierro y, bajo agitación, se evacúa en una caldera de preparación de resinas de colada durante 8 minutos bajo una presión de 10 Torr. La masa de colada, así obtenida, se vierte en una caldera de presión que está conectada con una tobera de inyección provista de válvula. La caldera de presión se pone a través de una tubería dispuesta en la tapa, bajo aire comprimido de 5 atmósferas. La tobera de inyección se conduce contra la parte inferior de un útil que se 25 cierre y abre hidráulicamente, autocalentado, que tiene una temperatura de 120°C y cuyo hueco representa una pieza en forma de disco para el inserto en la cámara de extinción de un interruptor de potencia llenado de aceite para 20 kV. Después de abrir 30 la válvula en la tobera de inyección pasa la masa de resina de

colada desde la caldera de presión al útil de acero calentado, mientras el aire sale a través del estrecho intersticio de separación de las mitades del útil. Después de 4 minutos se cierra primeramente la válvula en la tobera de inyección; después abre el sistema hidráulico el útil del que se extrae la pieza moldeada de 170 g de peso. Está libre de burbujas y rechupes, tiene un encogimiento muy reducido de un 0,7% a temperatura ambiente y a 90°C es estable a los aceites del interruptor, resistente a las solicitudes mecánicas, estáticas y dinámicas (por ejemplo, los impactos) y tiene una resistencia eléctrica específica de más de 10^{15} Ohmios.cm.

La masa de colada en la caldera de presión no varía prácticamente su viscosidad durante un periodo de 8 horas y también después de 24 horas se puede seguir elaborando en la instalación descrita.

- N O T A -

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 Alemania con el nº P 24 27 089.1 de 5 de Junio de 1.974; acogándose 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 MATERIALES SINTETICOS RETICULADOS; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de materiales sinté-

ticos reticulados, mediante reacción de poliisocianatos, compuestos polihidroxílicos y monómeros olefinicamente insaturados, en caso dado en presencia de catalizadores y/u otros agentes auxiliares y aditivos, caracterizado porque

- 5 a) como compuestos polihidroxílicos se emplean polihidroxi-poliésteres olefinicamente insaturados del índice OH 200 - 1000, del peso molecular 200 - 800 y con un contenido en enlaces dobles de 0,1 - 0,5 equivalentes-gramo de enlaces dobles C=C por 100 g ó mezclas de los compuestos polihidroxílicos saturados, en sí conocidos en la industria de los poliuretanos, con polihidroxi-poliésteres olefinicamente insaturados, con un índice OH medio de 200 - 1000, con un peso molecular de 200-800 y un contenido en enlaces dobles de 0,1 - 0,5 equivalentes-gramo de enlaces C=C por 100 g,
- 10
- 15 b) como monómeros olefinicamente insaturados se emplean compuestos olefinicamente insaturados que, como máximo, contienen un grupo reactivo con respecto a los grupos isocianato, con un punto de ebullición entre 40 y 250°C, en una cantidad tal de manera que por enlace doble, olefinicamente insaturado, de los
- 20 compuestos polihidroxílicos mencionados bajo a) se presenten 0,3 - 5 enlaces dobles olefinicamente insaturados, provenientes del monómero polimerizable, y
- c) las cantidades de los reactantes, por lo demás, se seleccionan de manera que en la mezcla de reacción, por grupo hidroxilo, estén presentes 0,3 - 5 grupos isocianato.
- 25

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los catalizadores de iniciación de la reacción de polimerización, se emplean en cantidades de 0,001 - 6,0% en peso, referido a la mezcla de reacción total.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-2, caracterizado porque como monómero olefinicamente insaturado, se emplea estireno.

4.- Procedimiento para la obtención de materiales sintéticos reticulados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 20 OCT. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

L. GOMEZ ACEBO Y CUADEL
c. p. Firmado: L. Gomez Acebo y Cuadel

