

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

18 ES	11 NUMERO	10 AI
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	- 5 ENE. 1979	

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la memoria adjunta.

50 PRIORIDADES:	52 FECHA	53 PAIS
51 NUMERO		
P 28 00 468.4	5-1-78	Rep. Federal Alemana
P 28 51 337.3	28-11-78	Rep. Federal Alemana

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	63 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA C08F//C08L
------------------------	--------------------------------	--

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES DE MOLDEO ENJURE CIBLES.

71 SOLICITANTE (ES)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)
Hannes von Harpe., Ludwig Bottenbruch., Bernd Peltzer., Hans Jochen Schulz-Walz

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

La presente invención se refiere a composiciones de moldeo basadas en poliésteres libres de grupos uretano "terminalmente insaturados", compuestos de vinilo o de vinilideno copolimerizables con éstos y a los polímeros elastoméricos.

5 Las composiciones de moldeo de poliésteres conteniendo unidades estructurales etilénicamente insaturadas, estadísticamente repartidas, monómeros copolimerizables y polímeros similares al caucho ya son conocidas (véanse publicaciones alemanas DAS 1.166.467 y 1.241.983 y patentes US 10 3.231.631, 3.688.178, 3.882.078, 3.857.812 y 3.674.893).

Si bien los cuerpos conformados obtenidos de estas composiciones de moldeo muestran una alta estabilidad dimensional, la resistencia al impacto, sin embargo, no es en forma aguda para una aplicación universal. Además, la compatibilidad inadecuada entre el componente similar al caucho y la resina presenta frecuentemente problemas con respecto a las propiedades de manipulación del producto final a suministrar al consumidor que o bien consiste de dos componentes o ha de contener aditivos adicionales que se pueden extraer por disolución cuando los productos endurecidos se ponen en contacto con disolventes, con lo que se reduce la favorable resistencia a los productos químicos de las composiciones de resina de poliéster insaturado endurecidas.

La presente invención se refiere a composiciones de moldeo endurecibles que comprenden

- 25 (a) de 5 a 77 partes, en peso de un poliéster libre de grupos uretano "terminalmente insaturado"
- (b) 20 a 80 partes en peso de un compuesto de vinilo o de vinilideno copolimerizable con el mismo y
- 30 (c) de 3 a 25 partes en peso de un polímero elastomérico con

una temperatura de transición a cristal de -90 a $+10^{\circ}\text{C}$, debiéndose formar en el endurecimiento una segunda fase de partículas con un diámetro medio de $0,1$ hasta $100 \mu\text{m}$.

5 Según una forma de realización preferente de la invención muestra la energía de superficie de fractura específica del copolímero que se forma en el endurecimiento de a) y b) (es decir sin el componente c) un valor de $>0,5 \cdot 10^5$, preferentemente entre $0,5 \cdot 10^5$ y 10^6 , ergs/cm^2 (medido a 25°C según el método de L.J. Broutman y F.J. McGarry, J. Applied Polym. Sci. 9, 589 y siguientes (1965)).

10 Las composiciones de moldeo según la presente invención representan soluciones claras de viscosidad relativamente baja o dispersiones estables al almacenamiento. Al endurecer suministran cuerpos conformados con unas resistencias al impacto considerablemente más altas con estabilidad dimensional sustancialmente igual en comparación con las composiciones convencionales basadas en poliésteres conteniendo unidades estructurales insaturadas estadísticamente repartidas.

15 En el contexto de la presente invención los poliésteres libres de grupos uretano "terminalmente insaturados" son poliésteres en los cuales en cada caso el primer resto de ácido dicarboxílico, contando a partir de los dos extremos de la cadena lineal del polímero, contiene un enlace doble etilénicamente insaturado, mientras la restante molécula ya no contiene ningún ulterior enlace doble etilénicamente insaturado copolimerizable.

20 Los poliésteres libres de grupos uretano "terminalmente insaturados" ya son conocidos (véase publicación alemana DAS 2.052.961). Según la composición de éstos forman después de la copolimerización con compuestos de vinilo o de

25

30

vinilideno unos productos elastoméricos, similares al cuero o rígidos, transparentes como vidrio. También en este caso el incremento de la resistencia al impacto se logra a expensas de reducciones en la estabilidad dimensional al calor, a la resistencia y a la rigidez.

El poliéster a) y el polímero elastomérico c) han de satisfacer ciertas condiciones para que los productos moldeados de las composiciones de moldeo tengan las propiedades deseadas:

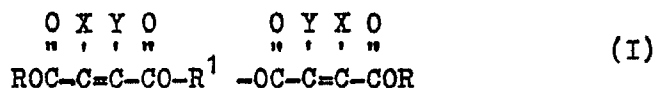
Las composiciones de moldeo de la presente invención forman antes del endurecimiento una mezcla clara de viscosidad relativamente baja o bien una dispersión estable al almacenamiento y después del endurecimiento un sistema bifásico con una temperatura de transición de vidrio entre -90 y $+10^{\circ}\text{C}$ para la fase similar a goma y una temperatura de transición a vidrio diferente de 50 a 250°C para la fase resina, caracterizado por la posición de los máximos del módulo de pérdida del módulo de empuje complejo en dependencia de la temperatura a 1Hz o por partículas detestables por el microscopio electrónico con un diámetro medio de $0,1$ hasta $100\ \mu\text{m}$.

La forma de ejecución preferente, según la cual la energía de superficie de fractura específica del copolímero de los componentes a) y b) es de $>0,5 \cdot 10^5\ \text{erg/cm}^2$ se obtiene, teniendo en consideración la constitución de a) y b) según unas reglas simples:

Una elevación de la densidad del reticulado en el copolímero a/b, un aumento de la proporción de los grupos aromáticos y/o cicloalifáticos y una reducción del número de los átomos entre los dos enlaces dobles en el poliéster a) conducen a una disminución de la energía de superficie de

fracción específica. Conociendo estas reglas es posible obtener la forma de ejecución preferente sin ningún esfuerzo y en forma reproducible, empleando los componentes dados ya solo mediante determinación de la proporción de mezcla a/b, en caso dado después de un reducido número de experimentos previos.

Poliésteres libres de grupos uretano "terminalmente insaturados" corresponden a la siguiente fórmula general



donde R¹ significa el resto difuncional reducido en dos grupos hidroxilo de un poliéster que no contiene grupos α, β -etilénicamente insaturados y X, Y y R significan hidrógeno o C₁-C₆-alquilo.

Estos poliésteres libres de grupos uretano "terminalmente insaturados" se pueden obtener mediante un procedimiento de varias etapas, ésteres, por reacción de un mol de uno o varios ácidos dicarboxílicos orgánicos con 1,05 hasta 2,0 moles de uno o varios dioles orgánicos y, a continuación, reacción de 1 mol del poliéster saturado conteniendo grupos hidroxilo resultantes con una cantidad aproximadamente equivalente, preferentemente de 1,9 hasta 2,2 moles de un anhídrido de ácido dicarboxílico α, β -etilénicamente insaturado, del ácido dicarboxílico insaturado correspondiente o del semiéster del mismo.

Las composiciones de moldeo según la presente invención se pueden obtener, por lo tanto, esterificando en una primera etapa 1 mol de un ácido dicarboxílico orgánico o mezcla de ácidos dicarboxílicos con desde 1,05 hasta 2,0 moles de

un diol orgánico o mezcla de dioles, preferentemente en fusión, desde unos 150 hasta 220°C, en caso dado en presencia de un inhibidor convencional, bajo eliminación de agua, y, en una segunda etapa, reaccionando 1 mol del producto preliminar conteniendo grupos OH así obtenidos con una cantidad aproximadamente equivalente, preferentemente de 1,9 hasta 2,2 moles de como mínimo un anhídrido de ácido dicarboxílico α, β -etilénicamente insaturado, el correspondiente ácido dicarboxílico insaturado o su monoéster, en fusión desde unos 60 hasta 140°C o, en la misma forma como descrito para la primera etapa y mezclando de 5 a 77 partes en peso del poliéster libre de grupos uretano "terminalmente insaturado" (a) con desde 20 hasta 80 partes en peso de un compuesto de vinilo o vinilideno (b) copolimerizable con éste y de 3 a 25 partes en peso de un polímero elastómero (c) y, en caso dado, posteriores agentes auxiliares y aditivos.

Poliésteres lineales conteniendo grupos hidroxilo, empleados preferentemente para la obtención de poliésteres "terminalmente insaturado" son los productos de policondensación de ácidos dicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos, y/o aromáticos conteniendo generalmente de 2 a 16 átomos de carbono o los derivados formadores de éster de los mismos con como mínimo un diol conteniendo generalmente de 2 a 24 átomos de carbono. Estos poliésteres lineales deben tener por lo general un peso molecular medio (promedio numeral de Mn) de 200 hasta 3000.

Los dioles orgánicos preferentes para la obtención de los poliésteres lineales son, por ejemplo, los compuestos dihidroxi conteniendo de 2 a 24 átomos de carbono, tales como etilenglicol, 1,2 y 1,3-propandiol, dietilenglicol, dipropilen-

glicol, 1,2-, 1,3- y 1,4-butandiol, neopentilglicol, 2-etil-1,3-propandiol, 1,6-hexandiol, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano, bisfenol A bis-alcoxilado y los poliésteres lineales conteniendo grupos hidroxilo libres de enlaces múltiples de carbono-carbono copolimerizables. Acidos dicarboxílicos preferentes son, por ejemplo, el ácido succínico, ácido adipico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico y tereftálico, ácido hexahidro- o tetrahidroftálico, ácido endometilentetrahidroftálico, ácido tetracloro-ftálico o ácido hexa-cloro-endometilentetrahidroftálico.

Los compuestos empleados preferentemente para la obtención de los poliésteres libres de grupo uretano "terminalmente insaturado" son los anhídridos del ácido dicarboxílico α, β -etilénicamente insaturado y los ácidos dicarboxílicos conteniendo generalmente de 4 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, anhídrido de ácido maléico, anhídrido de ácido citracóico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacóico, ácido mesacóico o ácido cloromaléico, o los mono-ésteres de los mismos.

Compuestos de vinilo y vinilideno copolimerizables preferentes, adecuados en el sentido de la presente invención son los compuestos insaturados usuales en la tecnología de los poliésteres que llevan preferentemente grupos vinilo, α -sustituidos o grupos alilo β -sustituidos, preferentemente estireno. Sin embargo, también es posible emplear, por ejemplo, estirenos clorados, alquilados o alquenilados en el núcleo, donde los grupos alquilo y alquenilo pueden contener de 1 a 4, respectivamente 2 a 4 átomos de carbono, tales como viniltolueno, divinilbenceno, α -metilestireno, t-butilestirenos y cloroestirenos; ésteres vinílicos

de ácidos carboxílicos con 2 - 6 átomos de carbono, preferentemente acetato de vinilo; vinilpiridina, vinilnaftaleno, vinilciclohexano, ácido acrílico y ácido metacrílico y/o los ésteres de los mismos (preferentemente los ésteres de vinilo, de alilo y de metalilo) conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono en el componente alcohol, las amidas y nitrilos de los mismos, el anhídrido del ácido maléico, los mono- y diésteres maléicos conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono en el componente alcohol, las mono y diamidas maléicas o las imidas cíclicas, tales como las imidas N-metilmaléicas o imidas N-ciclohexilmaléicas; los compuestos alílicos, tales como alilbenceno y los alilésteres, tales como acetato de alilo, ftalato de dialilo, isoftalato de dialilo, fumarato de dialilo, los carbonatos alílicos, carbonatos dialílicos, fosfatos trialílicos y cianuratos trialílicos.

Polímeros elastómeros preferentes son, por ejemplo, aquellos basados en goma natural o goma sintética, por ejemplo, los polímeros de diolefinas conjugadas, tales como butadieno, dimetilbutadieno, isopreno y sus homólogos o copolímeros de diolefinas conjugadas con compuestos de vinilo y vinilideno polimerizables, tales como estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilatos, metacrilatos, por ejemplo, acrilonitrilo, gomas de butadieno, gomas de acrilato, gomas cloradas, copolímeros de acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS); además, los óxidos polialquilénicos, las polilactonas, tales como policaprolactona, las polilactamas, tales como policaprolactamas; los poliésteres saturados, las polisiliconas y los policarbonatos siempre que estén modificados de manera que tengan propiedades similares a la goma; preferentemente, sin embargo, los copolímeros etilénicos similares

a la goma y los poliuretanos similares a la goma.

Copolímeros etilénicos preferentes son los copolímeros de etileno y ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos saturados alifáticos conteniendo 1 a 18 átomos de carbono, en especial acetato de vinilo y propionato de vinilo con un contenido en éster de vinilo de un 10 a 90% en peso y una viscosidad Mooney de como mínimo 5 Mooney (medido según DIN 53.523) así como los polímeros de injerto a base de estos polímeros.

Monómeros de injerto preferentes son los compuestos de vinilo y vinilideno aromáticos, tales como viniltolueno, α -metilestireno, t-butilestireno, cloroestirenos, pero preferentemente el mismo estireno insustituido, acetato de vinilo, ácido (met)acrílico, sus nitrilos y ésteres cuyo componente alcohol puede contener 1-8 átomos de carbono, tales como por ejemplo metacrilato de metilo o acrilato de etilo, (met)acrilonitrilo, anhídrido de ácido maléico, mono- y diésteres de ácido maléico conteniendo de 1 a 8 átomos de carbono en el componente alcohol, o isopreno. Las mezclas de los compuestos arriba mencionados se pueden, naturalmente, emplear ambas como bases de injerto y como monómeros de injerto. Otros polímeros preferentes son productos conteniendo alcohol vinílico que se pueden obtener por hidrólisis parcial de los copolímeros de etileno/éster de vinilo arriba mencionada o los polímeros de injerto y los productos que contienen grupos hidropéroxidos que se pueden obtener por oxidación de las sustancias arriba mencionadas. Los polímeros de injerto arriba mencionados se pueden obtener según métodos conocidos.

Así, los polímeros de injerto preferentes de copolímeros de etileno/éster de vinilo con unidades injertadas

de un compuesto aromático y (met)acrilonitrilo se pueden obtener, por ejemplo, según los procedimientos descritos en la patente británica 917.499 o en las publicaciones alemanas DOS 1.964.479 y 2.137.780.

5 Los polímeros de injerto de copolímeros de etileno/éster de vinilo preferentes con unidades injertadas de una mezcla de compuestos de vinilo aromático, (met)acrilonitrilo y β -olefinas conteniendo de 2 a 18 átomos de carbono se pueden obtener según los procedimientos descritos en las
10 publicaciones alemanas DOS 2.215.588 y 2.305.681.

Los ésteres de vinilo preferentes para la obtención de la base de injerto del copolímero de etileno/éster de vinilo son los ésteres de vinilo orgánicos de ácidos monocarboxílicos saturados, en caso dado sustituidos por halógeno especialmente por cloro, con 1-18 átomos de carbono o los
15 ácidos monocarboxílicos aromáticos conteniendo de 7 a 11 átomos de carbono de los cuales se mencionan específicamente los siguientes: formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, cloropropionato de vinilo, butirato de vinilo,
20 isobutirato de vinilo, caproato de vinilo, laurato de vinilo, miristato de vinilo, estearato de vinilo y benzoato de vinilo, preferentemente acetato de vinilo.

Los copolímeros de etileno/éster de vinilo se pueden obtener según los procedimientos de síntesis de alta presión o de presión media conocidos, en caso dado en disolventes, tales como t-butanol.
25

Compuestos de vinilo aromáticos injertados preferentes son: estirenos, alquilestirenos, sustituidos en el núcleo conteniendo de 1 a 5 átomos de carbono en el resto
30 alquilo, tales como 4-metil estireno, α -metil estireno, esti-

renos halogenados, tales como 4-cloro-estireno o las mezclas de los mismos, preferentemente estireno.

Las monoolefinas injertadas pueden contener de 2 a 18, preferentemente de 2 a 8, átomos de carbono. Sean mencionadas específicamente las siguientes monoolefinas: etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, isobutileno, 2-metil-2-buteno, 3-metil-1-buteno, diisobutileno, triisobutileno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, octa-1-deceno y los ciclopentenos. Se emplea preferentemente el propileno, el 1-buteno, isobutileno y las mezclas de los mismos.

Los poliuretanos elastómeros (c) tienen preferentemente una estructura lineal y un peso molecular medio desde 10.000 hasta 1.000.000, preferentemente desde 20.000 hasta 500.000, (determinado por osmometría de membranas). Se pueden obtener en forma conocida por reacción de un compuesto conteniendo como mínimo 2 átomos de hidrógeno que sean reactivos como respecto a los grupos isocianato, preferentemente un compuesto polihidroxílico con un peso molecular superior a 600, en caso dado un compuesto conteniendo 2 átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos y con un peso molecular inferior a 600, y un poliisocianato.

Los componentes de partida preferentes para la obtención de los polímeros elastómeros (c) comprenden: los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, tal y como se describen, por ejemplo, W. Siefgen en Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136, por ejemplo, etilendiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1,12-dodecandiisocianato, ciclobutan-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,3- y 1,4-diisocianato, así como las mezclas arbitrarias de

estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (Publicación alemana DAS 1.202.785, patente US 3.401.190), 2,4- y 2,6-hexahidrotoluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, hexahidro-1,3- y/o -1,4-fenilendiisocianato, perhidro-2,4'- y/o -4,4'-difenil metan-diisocianato, 1,3- y 1,4-fenilen-diisocianato, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, difenilmetan-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato, trifenilmetan-4,4', 4"-triiisocianato, polifenil-polimetilen-poliisocianato, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehido y ulterior fosgenación y se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 874.430 y 848.671, m- y p-isocianatofenilsulfonil-isocianatos, según la patente US 3.454.606, arilpoliisocianatos perclorados, tal y como se describen, por ejemplo, en la publicación alemana DAS 1.157.601 (patente US 3.277.138), poliisocianatos conteniendo grupos carbodiimida, tal y como se describen en la patente alemana 1.092.007 (patente US 3.152.162), los diisocianatos, tal y como se describen en la patente US 3.492.330, los poliisocianatos que llevan grupos alofanato, tal y como se describen en la patente británica 994.890, en la patente belga 761.626, y en la solicitud de patente holandesa publicada 7,102.524, los poliisocianatos que llevan grupos isocianurato, tal y como se describen por ejemplo, en la patente US 3.001.973, en las patentes alemanas 1.002.789, 1.222.067 y 1.027.394, así como en las publicaciones alemanas DAS 1.929.034 y 2.004.048, los poliisocianatos que llevan grupos uretano, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente belga 752.261, o en la patente US 3.394.164, los poliisocianatos que llevan grupos úrea acilados,

según la patente alemana 1.230.778, los poliisocianatos que llevan grupos biuret, tal y como se describen en la patente alemana 1.101.394 (patentes US 3.124.605 y 3.201.372, así como en la patente británica 889.050), los poliisocianatos obtenidos por reacciones de telomerización, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente US 3.654.106, los poliisocianatos que llevan grupos éster, tal y como se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 965.474 y 1.072.956, en la patente británicas 965.474 y 1.072.956, en la patente US 3.567.763 y en la patente alemana 1.231.688, los productos de reacción de los isocianatos arriba mencionados con acetales según la patente alemana 1.072.385 y los poliisocianatos que contienen restos de ácido graso polímero según la patente US 3.455.883.

Asimismo es posible emplear los residuos de destilación que contienen grupos isocianato y que se obtienen en la fabricación industrial de isocianato, en caso dado disueltos en uno o varios de los poliisocianatos antes mencionados. Además es posible emplear mezclas arbitrarias de los poliisocianatos antes mencionados.

Con especial preferencia se emplean, por regla general, los poliisocianatos industrialmente de fácil obtención, por ejemplo, el 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros ("TDI"), polifenil-polimetilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación ("MDI en bruto"), y los poliisocianatos que contienen grupos carbodiimida, grupos retano, grupos alofanato, grupos isocianato, grupos úrea o grupos biuret ("poliisocianatos modificados").

Otros componentes de partida en caso dado a emplear según la presente invención son, además los compuestos con como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los grupos isocianato, con un peso molecular por regla general de 600 - 10.000. Además, los compuestos que contienen grupos amino, grupos tiol o grupos carboxilo, preferentemente los compuestos polihidroxicos, especialmente los compuestos que contienen 2 a 8 grupos hidroxilo, especialmente aquellos conteniendo dos grupos hidroxilo del peso molecular 800 a 10.000, preferentemente 1000 a 6.000, por ejemplo, los poliésteres, poliéteres, politioésteres, poliacetales, policarbonatos, poliamidas y poliésteramidas, que muestran como mínimo 2, por regla general 2 a 8, preferentemente, sin embargo, 2 grupos hidroxilo, tal y como se conocen en sí para la obtención de poliuretanos homogéneos y celulares.

Compuestos polihidroxicos preferentes con un peso molecular superior a 600 son, además de las poliésteramidas o los poliacetales especialmente los poliésteres y poliéteres lineales o predominantemente lineales.

Ejemplos de poliésteres conteniendo grupos hidroxilo, que entran en consideración, son, por ejemplo, los productos de reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente divalentes y en caso dado, adicionalmente trivalentes, con ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente bivalentes. Para la obtención de los poliésteres se pueden emplear, en lugar de los ácidos policarboxílicos libres, también los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes inferiores o sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o he-

terocíclica, y en caso dado, estar una o varias veces sustituidos, por ejemplo, por átomos de halógeno y/o estar insaturados.

Como ejemplos de ellos sean mencionados: ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maléico, anhídrido maléico, ácido fumárico, ácidos grasos dímeros o trímeros, tales como ácido oléico, en caso dado en mezcla con ácidos grasos monómeros, tereftalato de dimetilo, tereftalato de bis-glicol. Como alcoholes polivalentes entran en consideración, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), hexandiol-(1,6), octandiol-(1,8), neopentilglicol, ciclohexandimetanol (1,4-bis-hidroximetilciclohexano), 2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimetiloletano, pentaeritrita, glicóxido metílico, además, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol y polibutilenglicoles.

Los poliésteres pueden mostrar también proporcionalmente grupos carboxilo en posición final. También pueden ser utilizados los poliésteres de las lactonas, por ejemplo,

ϵ -caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, conteniendo como mínimo 5 átomos de carbono, por ejemplo, ácido ω -hidroxicapróico.

Los poliésteres se obtienen bajo condiciones de manera que sus grupos finales se compongan como mínimo predo-

minantemente de grupos hidroxilo. Asimismo es posible emplear poliéteres, tales como los polímeros de óxido propilénico o tetrahidrofurano, o politióéteres, tales como los productos de condensación del tiodiglicol consigo mismo o con otros dioles. Estos productos tienen generalmente un peso molecular medio de 600 hasta 5000, preferentemente de 1000 hasta 2500.

Los poliéteres que llevan como mínimo dos, por regla general, dos a ocho, preferentemente dos a tres grupos hidroxilo, que entran en consideración, según la presente invención, son aquellos de clase en sí conocida y se obtienen, por ejemplo, por poliadición de epóxidos, tales como óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico, tetrahidrofurano, óxido estirénico, o epiclorohidrina consigo mismo, por ejemplo, en presencia de BF_3 o por adición de estos epóxidos, en caso dado en mezcla o consecutivamente a compuestos de iniciación con átomos de hidrógeno reactivos, tales como agua, amoniaco, alcoholes, aminas, por ejemplo metanol, etanol, etilenglicol, 1,3- o 1,2-propilenglicol, dihidroxidifenilpropano, 1,4- ó 2,3-butilenglicol, 1,6-hexandiol, 1,8-octandiol, neopentilglicol, 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano, 2-metil-1,3-propandiol, glicerol, 1,2,6-hexantriol, 1,2,4-butantriol, trimetiloletano, pentaeritritol, fenol, resorcinol, isononilfenol, hidroquinona, 1,2,2,-tris-(hidroxifenil)-etano, metilamina, etilendiamina, tetra- ó hexa-metilendiamina, dietilentriamina, etanolamina, di- y tri-etanolamina, anilina, fenilendiamina, 2,4- y 2,6-diaminotolueno y poliaminas de polifenil-polimetileno, tal y como se obtienen por condensación de anilina con formaldehído.

Frecuentemente tiene preferencia el empleo de aquellos poliéteres que llevan principalmente (hasta un 90% en pe-

so, referido a todos los grupos OH existentes en el poliéter) de grupos OH primarios. Asimismo, son adecuados los poliéteres modificados por polímeros de vinilo, tal y como se obtienen, por ejemplo, por polimerización de estireno, acrilonitrilo en presencia de poliéteres (patentes US 3.304.273, 3.523.093, 3.110.695, patente alemana 1.152.536).

De entre los politioéteres sean mencionados especialmente los productos de condensación de tiodiglicol consigo mismo y/o con otros glicoles, ácidos dicarboxílicos, formaldehído, ácido aminocarboxílicos o aminoalcoholes. Según los co-componentes se trata aquí en los productos de politioéteres mixtos, ésteres de politioéter, amidas de éster de politioéter.

Poliacetales preferentes son, por ejemplo, los compuestos que se pueden obtener de glicoles, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dioxetoxidifenilmetilmetano, hexandiol y formaldehído. También por polimerización de acetales cíclicos se pueden obtener poliacetales adecuados según la presente invención.

Policarbonatos preferentes que llevan grupos hidroxilo son aquellos de clase en sí conocida, que se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de dioles, tales como propandiol-(1,2), butandiol-(1,4) y/o hexandiol-(1,6), dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, con carbonatos diarílicos, por ejemplo, carbonato difenílico o fosgeno.

Entre las poliésteramidas y poliamidas se cuentan, por ejemplo, las obtenidas de ácidos carboxílicos polivalentes, saturados e insaturados, o bien de sus anhídridos y aminoalcoholes, diaminas, poliaminas, polivalentes, saturados e insaturados y de sus mezclas, principalmente los condensados lineales

les.

5 También se pueden emplear, según la presente invención, los compuestos polihidroxílicos que ya contienen grupos uretano o úrea, así como los polioles naturales, en caso dado modificados, tales como aceite de ricino, carbohidratos, féculas. Asimismo, se pueden utilizar los productos de adición de óxidos alquiléjicos con resinas de fenol-formaldehido o también con resinas de úrea-formaldehido.

10 Representantes de estos compuestos a emplear simultáneamente, según la presente invención se describen, por ejemplo, en High Polymers, vol XVI "Polyurethanes, Chemistry and Technology", editado por Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, tomo I, 1962, páginas 32-42, y páginas 44-54 y tomo II, 1964, páginas 5-6 y 198 a 199, así como en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, por ejemplo, en las páginas 65 a 71.

20 Naturalmente se pueden emplear mezclas de los compuestos arriba mencionados como mínimo con dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos con un peso molecular entre 600 a 10.000, por ejemplo, mezclas de poliéteres y poliésteres.

25 Como componentes de partida en caso dado, a emplear según la presente invención, para la obtención de poliuretanos elastómeros entran también en consideración los compuestos como mínimo con dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos, de un peso molecular 32 - 600. También en este caso se entienden entre estos, los compuestos que llevan grupos hidroxilo y/o grupos amino y/o grupos tiol y/o grupos carboxilo, preferentemente los compuestos que lle-

30

van grupos hidroxilo y/o grupos amino, que sirven como agentes prolongadores de cadena o agentes de reticulación. Estos compuestos presentan por regla general 2 hasta 8 átomos de hidrógeno reactivos respecto al isocianato, preferentemente 2 átomos de hidrógeno reactivos.

Como compuestos conteniendo como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos y un peso molecular inferior a 600 (prolongador de cadena) sean mencionados además del agua o los glicoles sencillos, también los glicoles con grupos úrea, uretano, carbonamida, o éster, así como aquellos con átomos de nitrógeno terciarios. También es posible emplear glicoles conteniendo sistemas de anillo aromáticos por ejemplo, 1,5-naftilen-dioxetiléter o hidroquinona- β -dioxetil éter. También son adecuadas las diaminas, tales como o-diclorobenzidina, 2,5-dicloro-p-fenilendiamina o 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano, así mismo los aminoalcoholes, tales como por ejemplo N-alilmetanolamina, ácidos amino - ó hidroxicarboxílicos.

Como ejemplos de tales compuestos sean mencionados: etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), pentandiol-(1,5), hexandiol-(1,6), octandiol-(1,8), neopentilglicol, 1,4-bis-hidroximetil-ciclohexano, 2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), trimetiloletano, pentaeritrita, quinita, manita y sorbita, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles con un peso molecular hasta 600, dipropilenglicol, polipropilenglicoles con un peso molecular hasta 600, dibutilenglicol, polibutilenglicoles con un peso molecular hasta 600, 4,4'-dihidroxidifenilpropano, dihidroximetil-hidroquinona, etanolamina, dietanolamina, trietanol-

mina, 3-amino-propanol, etilendiamina, 1,3-diaminopropano, 1-mercapto-3-amino-propano, ácido 4-hidroxi-6-amino-ftálico, ácido succínico, ácido adípico, hidrazina, N,N'-dimetilhidrazina, 4,4'-diaminodifenilmetano, toluilendiamina, metileno-bis-cloranilina, éster del ácido metileno-bis-antranílico, éster del ácido diaminobenzóico y las clorofenilendiaminas isómeras.

También en este caso se pueden emplear mezclas de distintos compuestos conteniendo como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos, con un peso molecular de 32 - 600.

Según la presente invención se pueden emplear sin embargo también compuestos polihidroxílicos en los cuales están contenidos productos de poliadición o bien policondensados de alto peso molecular en forma finamente dispersa o disuelta. Tales compuestos polihidroxílicos modificados se obtienen si las reacciones de poliadición (por ejemplo, las reacciones entre poliisocianatos y compuestos amino funcionales) o bien las reacciones de policondensación (por ejemplo, entre formaldehído y fenoles y/o aminas) se desarrollan directamente in situ en los compuestos arriba mencionados que llevan grupos hidroxilo. Tales procedimientos se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DAS 1.168.075 y 1.260.142, así como en las publicaciones alemanas DOS 2.324, 134, 2.423.984, 2.512.385, 2.513.815, 2.550.796, 2.550.797, 2.550.833 y 2.550.862. Pero también es posible mezclar según la patente US 3.869.413 o bien la publicación alemana DOS 2.550.860 una dispersión polímera acuosa terminada con un compuesto polihidroxílico y a continuación retirar el agua de la mezcla.

Los elastómeros de poliuretano elásticos como goma, preferentemente usados con la presente invención, se pueden obtener por reacción de los compuestos polihidroxílicos con un peso molecular superior a 600 con menos de la cantidad equivalente de un diisocianato, basado en los grupos terminales, adición del compuesto conteniendo 2 átomos de hidrógeno reactivos y con un peso molecular inferior a 600 y completando la reacción mediante adición de más diisocianato. Pero también se puede proceder haciendo reaccionar los compuestos polihidroxílicos con un exceso de diisocianatos sobre la cantidad necesaria para la reacción con los grupos finales y dimensionando la cantidad del compuesto con un peso molecular inferior a 600, de manera que se presente un exceso sobre la cantidad calculada de grupos isocianato aún presentes. Naturalmente también se puede hacer reaccionar la mezcla del compuesto polihidroxílico con un peso molecular superior a 600 y el compuesto con un peso molecular inferior a 600 con un exceso de diisocianato.

Las composiciones de moldeo según la presente invención se pueden preparar por dispersión del polímero elastómero en una mezcla del poliéster libre de grupos uretano "terminalmente insaturado" y el compuesto de vinilo o de vinilideno copolimerizable, a una temperatura de 20 a 80°C. Naturalmente también es posible dispersar el polímero elastómero en el compuesto copolimerizable a una temperatura de 20 a 80°C y mezclar la dispersión resultante con la dispersión del poliéster "terminalmente insaturado" en el compuesto copolimerizable.

Para evitar una gelificación prematura se le pueden agregar a las composiciones de moldeo según la presente

invención inhibidores de la polimerización en cantidades convencionales, es decir, 0,001 hasta 0,1% en peso, calculado sobre la suma de los componentes (a), (b) y (c). Ejemplos de inhibidores de la polimerización preferentes son: hidroquinona e hidroquinonas alquiladas, tales como toluhidroquinona, dimetilhidroquinona, trimetilhidroquinona o p-terc.-butilhidroquinona, p-terc.-butil-pirocatecol, p-benzoquinona, cloranilo, naftoquinona, compuestos de cobre tales como naftenato de cobre u octoato de cobre, compuestos de adición de haluros de Cu(I) a fosfitos, tales como Cu(I)Cl/trifenilfosfito, Cu(I)Cl/trimetilfosfito, Cu(I)Cl/tris-cloroetilfosfito o Cu(I)Cl/tripropilfosfito, fenoles o derivados del fenol, tales como 4,4'-bis-(2,6,di-terc.-butilfenol), 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxibenzil)-benceno ó 4,4'-butiliden-bis-(6-terc.-butil-m-cresol), arilaminas secundarias, tales como fenil- β -naftilamina o 4,4'-bis-(α , α' -dimetilbencil)-difenilamina, fenotiazinas, p-nitrosodimetilanilina y otros estabilizadores del tipo descrito en "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), 4ª edición, volumen XIV/1, páginas 433-452, 756, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961.

Antes del endurecimiento se le pueden agregar a las composiciones de moldeo de la presente invención cantidades usuales de iniciadores de polimerización, preferentemente un 0,5 hasta 5%, en peso, calculado sobre la suma de los componentes de (a), (b) y (c). Ejemplos de iniciadores de polimerización preferentes son: peróxidos diacíclicos, tales como peróxido diacetílico, peróxido dibenzoílico, peróxido di-p-clorobenzoílico, peroxiésteres, tales como peroxiacetato terc.-butílico, peroxibenzoato terc.-butílico, peroctoato terc.-butí-

lico, peroxidicarbonato dicitclohexílico o 2,5-diperoctoato de 2,5-dimetilhexano, peróxidos alquílicos, tales bis-(terc.-butil-peróxibutano), peróxido dicumílico, peróxido terc.-butil cumílico, hidroperóxidos, tales como hidroperóxidos cumólico, hidroperóxido terc.-butílico, hidroperóxido ciclohexanónico, hidroperóxido metiletacetónico, peracetales, peróxido acetilacetónico o azoiso-butirodinitrilo.

A las composiciones de resina preparadas según la presente invención se le pueden agregar materiales de carga y de refuerzo por lo general en cantidades hasta un 300% en peso, preferentemente de 50 a 200% en peso, calculado sobre la suma de los componentes (a), (b) y (c). Materiales de carga y de refuerzo preferentes son: materiales inorgánicos tales como espato pesado, carbonato de calcio, silicatos, arcillas, creta, cal, carbón, amianto, vidrio, metales y materiales orgánicos, tales como algodón, sisal, jute, poliésteres y poliamidas, preferentemente en forma de fibras. Con preferencia se emplea como material de refuerzo las fibras de vidrio en cualquier forma, especialmente también en forma de esteras .

Para evitar la merma de polimerización que se presenta durante el endurecimiento también es posible agregarle a la composición los aditivos reductores de la merma conocidos, tales como polímeros termoplásticos, policondensados o compuestos de poliadición.

A las composiciones de moldeo de la presente invención se les pueden agregar como espesadores químicos los óxidos e hidróxidos conocidos de los metales de segundo grupo principal del sistema periódico (veáse U. Hofmann, W. Rudorff, Anorganische Chemie, 16 edición, Friedr. Vieweg & Sohn, Brauns-

chweig 1956, Periodic Table página 152), preferentemente óxidos e hidróxidos de magnesio, generalmente en cantidades de un 0,1 hasta 10% en peso, preferentemente de un 1,0 hasta 3,0% en peso, calculado sobre la suma de los componentes (a) (b) y (c), además los aditivos aceleradores o reguladores del espesamiento químico, tales como un 0,1-0,5% en peso de agua o aditivos según la publicación alemana DOS 1.544.891, por ejemplo, ácidos carboxílicos alifáticos o ésteres parciales del ácido fosfónico, o según la publicación alemana DOS 1.326.103, por ejemplo, una amida orgánica, en cantidades efectivas.

El mezclado de los distintos componentes de la composición de moldeo según la presente invención se efectúa convenientemente en amasadoras, solubilizadores o también en trenes de rodillos.

Además, también es naturalmente posible, si se desea, agregar pigmentos inorgánicos u orgánicos, colorantes, lubricantes y agentes de desmoldeo tales como estearato de zinc, agentes tixotrópicos y absorbedores de los rayos UV, en cantidades usuales.

Las composiciones de moldeo según la presente invención se pueden endurecer bien bajo ausencia de presión o bajo una presión de 3 a 300 kp/cm² a una temperatura de 70 hasta 180°C. Además se puede efectuar el endurecimiento a 15-25°C empleando aceleradores, tales como aminas, en especial aminas aromáticas o sales de cobalto. De las composiciones de moldeo se pueden preparar cuerpos conformados de toda clase, tales como por ejemplo recipientes, piezas para carrocerías y coberturas de máquinas.

EJEMPLOS.-

Las partes indicadas a continuación significan partes en peso y los porcentajes son porcentajes en peso.

I. Polímero elastómero

5 A. Copolímero parcialmente saponificado de etileno/acetato de vinilo de la composición:

13,6% de unidades de etileno

67,7% de unidades de acetato de vinilo

18,7% de unidades de alcohol vinílico

10 (viscosidad Mooney ML 4' = 18; temperatura de solidificación según determinada por termoanálisis diferencial bajo una relación de calentamiento de 20 °C/min: 5°C).

B-F: Elastómeros de poliuretano

	Poliuretano	Poliéster	Poliisocianato	Prolongador de cadena	Mn*	Agente de solidificación °C
15	B	1000 g de poliéster de ácido adipico/etilenglicol del índice OH 56	87 g de la mezcla (80:20) de 2,4- y 2,6-diisocianato-tolueno	--	63,800	-30
20	C	1000 g de poliéster de ácido adipico/1,4-butanediol con el índice OH 52,4	81,2 g de mezcla de isómero (80:20) de 2,4- y 2,6-diisocianato-tolueno	--	52,300	-43
25	D	1000 g de poliéster de ácido adipico/1,2-propanediol/etilenglicol con el índice OH 56,6; proporción molar de diol 2:8	206 g de 4,4'-diisocianato-difenilmetano	35,5 g de 1,4-butanediol	107,000	-28
30	E	1000 g de poliéster de ácido adipico/1,6-hexandiol/neopentilglicol con el índice OH 56,2; proporción molar de diol 2:1	206 g de 4,4'-diisocianato-difenilmetano	33 g de 1,4-butanediol	76,800	-34

B-F: Elastómeros de poliuretano

Poliuretano	Poliéster	Poliisocianato	Prolongador de cadena	Mn ⁺	Punto de solidificación ** °C
-------------	-----------	----------------	-----------------------	-----------------	----------------------------------

F	1000 g de poliéster de ácido adipico/1,4-butan-diol con el índice OH 52,4	163,5 g de 4,4'-diisocianato difenilmetano	16,8g de 1,4-butan-diol	62,600	-39
---	---	--	-------------------------	--------	-----

* Osmosis de membrana empleando dioxano como disolvente.

** Termoanálisis diferencial con una proporción de calentamiento de 20°C/ minuto.

II. Composiciones de moldeo.

EJEMPLO 1.-

332 g de ácido isoftálico se esterifican bajo nitrógeno a 180°C empleando 318 g de dietilenglicol hasta que el índice de acidez sea inferior a 2. Seguidamente se reduce la temperatura a 100°C y se agregan 196 g de anhídrido de ácido maléico y 0,15 g de hidroquinona. Se continua la reacción a 100°C hasta que la diferencia entre el índice de acidez total y el índice de acidez del semiéster sea inferior a 5. A continuación se prepara una solución al 44% del poliéster resultante en estireno.

En esta solución se disuelven o dispersan a 60°C un 12% del polímero elastómero conduciendo aire a través.

La solución de dispersión obtenida se cuele a placas conformadas (20 x 20 cm) y después de agregar tres partes de pasta de peróxido benzoílico (al 50%) en dibutilftalato se endurecen durante 3 horas a 75°C y a continuación se tratan termicamente durante 15 horas a 90°C. De las placas así obtenidas se cortan barras de ensayo estrechas standard para medir la resistencia al impacto y la temperatura de plastificación. Los resultados se indican en la tabla 1.

TABLA 1.

Polímero elastómero	Forma de suministro aspecto	viscosidad (mPa.s)	Producto endurecido Resistencia al impacto (kJ/m ²)	Temperatura de * plastificación (°C)
5	-	claro 120	15	76
	A	claro 6800	50	76
	B	ligera-mente turbio 3650	49	75
	C	claro 3100	65	74
10	D	ligera-mente turbio 6400	71	72

* Termocálisis diferencial con una proporción de calentamiento de 20°C/minuto.

EJEMPLO 2.-

15 332 g de ácido isoftálico se mezclan bajo nitrógeno a 180°C con 402 g de dipropilenglicol hasta que el índice de acidez sea inferior a 2. A continuación se reduce la temperatura a 100°C y se agregan 196 g de anhídrido de ácido maléico y 0,15 g de hidroquinona. La reacción se continua a 20 100°C hasta que la diferencia de índice de acidez total y el índice del semiéster del ácido sea inferior a 5. Se prepara entonces una solución al 44% del poliéster insaturado en estireno.

La ulterior elaboración como en el ejemplo 1. Los resultados obtenidos se indican en la tabla 2:

TABLA 2.

Polímero elastómero	Forma de suministro aspecto	viscosidad (mPa.s)	Producto endurecido Resistencia al impacto (kJ/m ²)	Temperatura de plastificación (°C)
25	-	claro 50	11,4	77
30	E	ligeramente turbio 5200	71	77

EJEMPLO 3.-

332 g de ácido isofotálico se esterifican bajo nitrógeno a 180°C empleando 156 g de neopentilglicol hasta que el índice de acidez sea inferior a 2. Seguidamente se reduce la temperatura a 100°C y se agregan 196 g de anhídrido de ácido maléico y 0,15 g de hidroquinona. La reacción se continúa a 100°C hasta que la diferencia total de acidez y el índice de acidez del semiestér sea inferior a 5. Se prepara entonces una solución al 44% del poliéster insaturado en estireno.

La ulterior elaboración es como en el ejemplo 1.

Los resultados se indican en la tabla 3:

TABLA 3.

Polímero Elastómero	Forma de suministro aspecto	viscosidad (mPa.s)	Producto endurecido Resistencia al impacto (kJ/m ²)	Temperatura de plastificación (°C)
-	claro	100	15	76
E	"	8400	64	75
F	"	6600	62	76

EJEMPLO 4.-

332 g de ácido isoftálico se esterifican bajo nitrógeno a 180°C empleando 229 g de 2-etil-1,3-propandiol y 85g de dietilenglicol hasta que el índice de acidez sea inferior a 2. A continuación se reduce la temperatura a 100°C y se agregan 196g de anhídrido de ácido maléico y 0,15 g de hidroquinona. La reacción se continúa a 100°C hasta que la diferencia entre el índice de acidez total y el índice de acidez del semiestér sea inferior a 5. Se prepara entonces una solución al 44% del poliéster insaturado en estireno.

La ulterior elaboración se efectúa como en el ejemplo 1. Los resultados se indican en la tabla 4.

TABLA 4.-

5	Polímero	Forma de suministro	Producto endurecido		
	Elastómero	aspecto	viscosidad (mPa.s)	Resistencia al impacto (kJ/m ²)	Temperatura de plastificación (°C)
	-	claro	250	11,8	76
	D	"	6030	55	75
	E	"	4500	55	75

10 Los copolímeros de los poliésteres terminalmente insaturados y estireno tienen las siguientes energías de superficie de fractura.

15	Ejemplo nº	ergs/cm
	1	$4,5 \times 10^5$
	2	$2,9 \times 10^5$
	3	$3,5 \times 10^5$
	4	$2,2 \times 10^5$

20 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de composiciones de moldeo endurecibles de

5 (a) 5 a 77 partes en peso de un poliéster libre de grupos uretano "terminalmente insaturado"

(b) 20 a 80 partes en peso de un compuesto de vinilo o vinilideno copolimerizable con éste y

(c) 3 a 25 partes en peso de un polímero elastómero con una temperatura de transición a cristal de -90 a $+10^{\circ}\text{C}$,

10 debiéndose formar en el endurecimiento una segunda fase como partículas con un diámetro medio de $0,1$ a $100 \mu\text{m}$, caracterizado porque en una primera etapa 1 mol de como mínimo un ácido dicarboxílico orgánico se esterifica con $1,05-2,0$

15 moles de uno o más dioles orgánicos, preferentemente en fusión a $150-220^{\circ}\text{C}$, en caso dado en presencia de inhibidores usuales, bajo disociación de agua, y en una segunda etapa un mol del producto preliminar resultante conteniendo grupos OH se hace reaccionar con una cantidad aproximadamente equiva-

20 lente, preferentemente $1,9$ hasta $2,2$ moles de como mínimo un anhídrido de ácido dicarboxílico α, β -etilénicamente insaturado, del correspondiente ácido dicarboxílico insaturado o de su monoéster, en fusión desde unos 60 a 140°C o en igual forma a como se ha descrito para la primera etapa y 5 a 77

25 partes en peso del poliéster libre de grupos uretano "terminalmente insaturado" resultante se mezclan con 20 a 80 partes en peso de un compuesto de vinilo o vinilideno copolimerizable con el mismo y de 2 a 25 partes en peso de un polímero elastómero, y, en caso dado, otros agentes auxiliares y aditivos.

Roz

