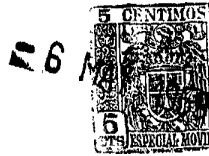


JE.



249608

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

=====

a favor de

B. B. CHEMICAL CO., de nacionalidad norteamericana, domiciliada en BOSTON (Massachusetts, E.U.) 140 Federal Street,

por:

"Procedimiento para obtener composiciones cubrientes".

=====

M e m o r i a   d e s c r i p t i v a .

Este invento se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos resinosos de interconexión perfeccionados, que sirven para producir revestimientos re -

249608<sup>6</sup>



cios y lustrosos. Estos compuestos son particularmente útiles para obtener charol resistente, y también para otros fines, como el de formar acabados marinos.

5 La fabricación de charol comprende la aplicación de una serie de capas de barniz de aceite de linaza, que puede contener tinte y pigmentos, a cuero pulido estirado en un bastidor. Cada capa se seca antes de aplicar la siguiente, y, una vez aplicada la última, es corriente someter el cuero a tratamiento térmico o ultravioleta para endurecer la superficie de las capas y eliminar la viscosidad. 10 Los resultados son algo inseguros, por la necesidad de tratar la superficie durante un lapso suficiente para endurecerla y suprimir la viscosidad, evitando todo exceso que endurezca y agrie las capas y produzca en el cuero un efecto degradante. 15

Se ha propuesto endurecer las capas de barniz tratándolas con poliisocianatos líquidos o en forma de vapor. Estos tratamientos son difíciles de regular, y con frecuencia dan por resultado endurecer todo el espesor de las 20 capas. Estas capas endurecidas con exceso son rígidas, y tienden a agrietarse cuando se dobla fuertemente el cuero. El tratamiento con vapor es incómodo, y requiere un equipo complejo.

Un aspecto del presente invento consiste en realizar 25 cubriente líquido que posea características adecuadas para su aplicación, tenga estabilidad conveniente antes de aplicarlo, y que se endurezca o cure con gran rapidez.

Otro aspecto del invento consiste en realizar un compuesto cubriente útil, en combinación con capas de barniz, 30 para elaborar charol, con reactividad regulada para coope-



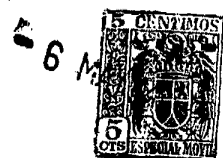
949608

rar con capas de barniz a fin de obtener un acabado superficial recio, lustroso y no glutinoso.

Los compuestos cubrientes que se obtienen según este invento comprenden, una solución en un disolvente orgánica volátil, de un prepolímero resinoso o derivado de un poliéster, con un exceso apreciable de poliisocianato sobre la cantidad suficiente para proporcionar un grupo -NCO que reaccione con cada grupo hidroxilo del poliéster. Se consi-  
gue una reactividad regulada del prepolímero y una acción  
conveniente de enlace recíproco, para obtener una película  
recia y flexible después de la aplicación, incorporando a la  
solución una cantidad regulada de acrilato de dietilamino-  
etilo. Este producto funciona como catalizador, en virtud  
de su contenido amínico, para iniciar una acción de enlace  
recíproco entre los grupos -NCO libres del prepolímero. Es  
cualidad especial de esta substancia la de ser relativamen-  
te inactivo cuando el compuesto cubriente es diluido por el  
disolvente. Por otra parte, después de extender una pelí-  
cula del revestimiento y evaporar el disolvente, el acrilato  
de dietilaminoetilo muestra una acción catalítica uniforme  
y bastante rápida para iniciar el enlace recíproco. El en-  
durecimiento, por ejemplo, la interconexión de una película  
del compuesto depositada sobre un cuero barnizado, se desa-  
rolla a un ritmo que proporciona una unión conveniente entre  
el revestimiento de resina aplicado y las capas de barniz,  
de modo que el producto endurecido o madurado, o sea el con-  
junto de barniz y resina, es recio, flexible, resistente al  
agua del mar y lustroso.

Los compuestos cubrientes del invento se suministran  
habitualmente en dos partes, que se mezclan poco antes del

249608



uso. Una de ellas es una solución de un polímero resinoso o un derivado, o de una mezcla de productos resinosos o derivados suyos, en un disolvente o mezcla de disolventes orgánicos no reactivos; y la otra, una solución del catali-  
5 zador en un disolvente o mezcla de disolventes orgánicos volátiles.

Se obtienen prepolímeros resinosos de utilidad en estos compuestos haciendo reaccionar poliésteres de peso molecular relativamente bajo con un exceso apreciable de  
10 poliisocianato orgánico sobre la cantidad requerida para proporcionar un grupo -NCO por cada grupo hidroxilo.

Muchos poliésteres útiles para reaccionar con polii-  
socianatos son conocidos y se pueden adquirir del comercio. Se obtienen esterificando y polimerizando un ácido carbo-  
15 xílico dibásico o polibásico, o mezclas de ácidos de este tipo, con un compuesto bifuncional o polifuncional complementario que contenga más de un grupo de hidroxilo alcohólico, o con mezclas de estos compuestos. Son ácidos apropiados para la reacción de formación de poliésteres los si-  
20 guientes: adípico, succínico, sebácico, maleico y azelaico. Para los compuestos cubrientes aquí considerados, se prefieren ácidos amplia o totalmente saturados. Los alcoholes polihídricos representativos comprenden el etilenglicol, el trietilenglicol, el propilenglicol, el trimetilolpropano y  
25 el butilenglicol. La reacción de estos materiales para formar poliésteres suele comprender un simple calentamiento de pocas horas, por lo general retirando el agua formada en el curso de la misma. El contenido final de agua debe ser mínimo, con preferencia no mayor de 0,1%. El ácido y el al-  
30 cohol se combinan en proporciones que den un exceso aprecia

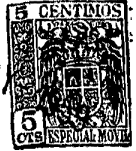


ble de grupos hidroxilo sobre grupos ácidos, y la reacción se lleva hasta un punto que proporcione un producto con grupos hidroxílicos terminales con un número aproximado de hidroxilo de 35 a 400, y un número de ácido de 0 a 12. Los productos son resinas líquidas o fácilmente ablandables por el calor, con peso molecular relativamente bajo, con preferencia de unos 250 a 3500.

Los poliésteres se hacen reaccionar con los poliisocianatos en solución. Se disuelven uno o varios poliisocianatos en un disolvente adecuado, como los hidrocarburos aromáticos volátiles tolueno o xileno, y el componente poliéster, asimismo en solución, se añade poco a poco a la solución de poliisocianatos, agitando. Se prefieren diisocianatos de arileno, tales como los 2,4-tolileno, dianisida, m-fenileno y bitolileno, y el p,p'-diisocianato de difenilmetano; pero en su lugar o con ellos pueden emplearse también isocianatos alifáticos, como los de hexametileno o pentametileno. La reacción parece comenzar a temperatura ambiente pero generalmente se emplea un calor limitado para completarla. Se toma un exceso apreciable de isocianato sobre el necesario para proporcionar un grupo -NCO por cada grupo hidroxilo del poliéster, pues un exceso de grupos hidroxilo gelificaría la solución del prepolímero. Empleando un diisocianato, bastará de ordinario usar la cantidad necesaria para proporcionar grupos -NCO en número doble del de grupos hidroxilo de poliéster. En estas condiciones, por término medio, sólo un grupo -NCO de cada molécula de diisocianato se combinará con un grupo hidroxilo, por efecto de la menor reactividad del segundo grupo -NCO de una molécula en la que haya reaccionado un grupo igual de modo que el prepolímero no se interconecta en grado pre-

249608

6 MAR



5      ciable. Puede emplearse poliisocianato en cantidad hasta 10% en exceso de la necesaria para suministrar grupos -NCO en número dos veces mayor que el de grupos hidroxilo. El isocianato adicional puede reaccionar con grupos uretano del prepolímero.

10      Los catalizadores del presente invento son acrilatos de dietilaminoetilo, por ejemplo, metacrilato de 2-dietilaminoetilo y acrilato de 2-dietilaminoetilo. Estos catalizadores contienen un par de electrones no compartidos en el átomo de nitrógeno, de los cuales se presume que toman hidrógeno de enlaces uretánicos del prepolímero. Tales enlaces reaccionan luego con grupos -NCO para formar interconexiones, y el catalizador se renueva. Los acrilatos mencionados, añadidos a una solución del poliisocianato y el poliéster reaccionantes, dan una combinación de propiedades singular e inesperada. La mezcla del acrilato con el poliéster tratado con el poliisocianato permanece estable en solución durante un lapso apreciable, hasta de varias semanas sin gelificarse en una lata cerrada. Contra lo esperado, este material estable, aplicado sobre una superficie y secado por evaporación del disolvente, se endurece con rapidez y forma una película recia y uniforme.

25      La cantidad de catalizador depende de la cuantía y el grado de interconexión que interesa en el revestimiento final. Por lo general, se emplea un 25 a 100% del número de moles equivalentes al de los grupos -NCO que no reaccionan en el compuesto prepolimérico.

30      La combinación de materiales prepoliméricos elegidos con el nuevo catalizador da compuestos cubrientes de especial utilidad para cubrir y para cooperar con capas de bar-



niz sobre cuero, a fin de proporcionar un charol recio y lustroso que no se resquebraja.

Aunque los compuestos cubrientes aqui descritos parecen cooperar de un modo especial con capas de barniz tales como los de aceites vegetales secantes, y particularmente con los de aceite de linaza, también dan buen resultado como capas superficiales de otros acabados utilizados sobre cueros, tales como los de polímeros y copolímeros de ésteres acrílicos y metacrílicos ácidos, resinas alquídicas de estireno, butadienestireno y acetato de vinilo, y combinaciones de estas y otras resinas del mismo tipo.

Estos compuestos cubrientes pueden aplicarse sobre diversas superficies, como las de madera, metal y plásticos de varias clases. Cuando el compuesto cubriente es relativamente poco viscoso, como el de los compuestos que se destinan a acabados de charol, puede tropezarse con alguna dificultad al cubrir superficies porosas, como la de cuero no acabado; pero esta dificultad se evita empleando aprestos o precubrientes a fin de impedir una penetración excesiva. La excelente ligadura obtenida entre los presentes revestimientos y los acabados de aceites secantes sugiere el empleo de aquéllos como capa superficial o como imprimación. El compuesto cubriente posee excelentes propiedades para utilizarlo como acabado marino.

También se ha comprobado que, para ciertos usos como el de revestir madera, pueden obtenerse revestimientos de propiedades superiores mediante combinaciones especiales de los hidrocarburos aromáticos disolventes volátiles normales, como tolueno y xileno. Por ejemplo, se puede combinar hasta 15% de hidrocarburos alifáticos con punto de ebulli-



249608

ción bajo, como nafta de petróleo, con hidrocarburos aromá-  
ticos disolventes, con ayuda de un 5 a 15% en peso, calcula-  
do sobre el del hidrocarburo aromático, de un acoplador de  
disolventes, como fosfato de trietilo o acetato de etilengli-  
col-monoetiléter. Estos compuestos presentan características  
de viscosidad y de aplicación con brocha que permiten deposi-  
tar una cubierta relativamente gruesa, pero de secado rápido.  
Al parecer, la nafta se volatiriza primero, por no disolver  
los componentes resinosos, y resulta más eficaz para reducir  
la viscosidad del compuesto resinoso, que una cantidad compa-  
rable de disolvente auténtico. De igual modo se pueden em-  
plear otros líquidos orgánicos volátiles que no sean disol-  
ventes genuinos de los componentes resinosos, en combinación  
con disolventes verdaderos. Como ejemplos de tales líquidos  
cabe citar ésteres tales como acetato de etilenglicol-mono-  
etiléter, fosfato de etilo con poco alcohol o sin él y ceto-  
nas de elevado peso molecular. Es posible utilizar acetato  
de etilenglicol-monoetiléter, fosfato de trietilo y otros lí-  
quidos miscibles de punto de ebullición relativamente elevado,  
para regular el ritmo de evaporación y mejorar así la nivela-  
ción y fluidez del compuesto cubriente.

Pueden incorporarse pigmentos al compuesto cubriente  
a condición de que no reaccionen, y con preferencia que sean  
neutros a los ácidos débiles, y exentos de agua.

Los siguientes ejemplos tienen por finalidad facili-  
tar la comprensión del invento, pero ha de entenderse que és-  
te no se limita a los materiales, las proporciones y las téc-  
nicas expuestas en aquellos, salvo en lo determinado por las  
reivindicaciones.



249608

EJEMPLO 1º

Se disolvieron 40 partes en peso de diisocianato de 2,4-tolileno en una mezcla de 41 partes en peso de tolueno y 120 partes en peso de acetato de etilenglicol-monoetiléter  
5 en iguales proporciones ponderales y se agitó la mezcla para obtener una solución uniforme. Se preparó una segunda solución compuesta de 68 partes en peso de un poliéster producido estirificando y polimerizando 3 moles de ácido adípico, 1 de trimetilolpropano y 1 de 1,3-bitulelglicol, con  
10 un índice de hidroxilo de 162 a 179, un número de ácido de 2 a 3, una proporción de 0,06% de agua, y un peso molecular aproximado de 700 (Multron R-12), y 31 partes de un poliéster formado por esterificación y polimerización de ácido adípico con butilenglicol, con un índice de hidroxilo de 40  
15 a 47, un número de ácido de 1 a 2, una proporción de 0,06% de agua y un peso molecular aproximado de 2800 (Multron R-6), en 99 partes de tolueno. Se añadió progresivamente la solución de resina de éster a la solución de diisocianato de tolileno, y, terminada la adición, se continuó agitando hasta  
20 obtener una mezcla uniforme. La temperatura aumentó al agitar, y se dejaron transcurrir seis horas hasta completar la reacción. Analizada por el método usual, el compuesto dio un contenido de 2,48% en peso de -NCO; luego se enfrió a temperatura ambiente.

25 Se preparó una solución de catalizador que comprendía 7,91 partes en peso de metacrilato de dietilaminoetilo en 28,87 partes en peso de tolueno y 0,22 partes en peso de colorante azoico negro oleoso.

30 Se descarnó y pillió según la técnica habitual un trozo de cuero, y se le aplicaron dos capas de acabado co-



rriente de charol en aceite de linaza, secando cada una de ellas.

5 Se añadió la solución de metacrilato de dietilamino-  
tilo a la solución de producto de reacción de los poliésteres y el diisocianato de tolueno, y se mezclaron ambas íntimamente. La mezcla se aplicó sobre la superficie revestida del cuero, se dejó secar, y se endureció luego calentando entre 43 y 60°C durante doce horas. El revestimiento  
10 resultante era flexible, resistente al roce y a los disolventes, lustroso y exento de viscosidad.

EJEMPLO 2º

15 Se preparó una mezcla disolvente añadiendo 5 partes en peso de fosfato de trietilo a 50 partes en peso de tolueno, agitando para formar una mezcla uniforme. Luego se añadieron 20 partes en peso de nafta de petróleo, y se mezclaron también íntimamente.

20 Se añadieron 10 partes en peso de diisocianato de 2,4-tolueno a 60 partes en peso de la mezcla disolvente anterior, y se mezclaron íntimamente. A 15 partes en peso de tolueno se agregaron 15 partes en peso de un poliéster formado por esterificación y polimerización de 31,7 partes en peso de ácido ftálico, 10,5 partes en peso de ácido adípico, 1,0 parte en peso de ácido maleico, 36,4 partes en peso de trimetilolpropano y 20,4 partes en peso de la frac-  
25 ción C-6 a C-11 de ácidos grasos de Fischer-Tropach (Myltron-22). Esta solución se agregó a la solución de diisocianato de tolueno, a temperatura ambiente, con agitación. Luego se hizo subir la temperatura a 65°C, y se mantuvo ésta durante unas seis horas. El producto se enfrió a temperatura  
30 ambiente; contenía 2,1% en peso de -NCO.

249608



Se disolvieron en tolueno 2,39 partes en peso de acrilato de dietilaminoetilo, hasta completar 10 partes en peso.

5 La solución de catalizador se añadió a la solución del poliéster y diisocianato de tolueno, y se mezclaron ambas íntimamente. La mezcla se aplicó con brocha sobre una superficie de madera, y se dejó secar. Al cabo de una hora se aplicó una segunda capa y se dejó secar.

10 Un día después de aplicadas las capas, el acabado estaba duro, sin viscosidad, lustroso, resistente al agua, a los disolventes y al roce.

#### EJEMPLO 3º

15 Se agregaron 264 partes en peso de acetato de etilenglicol-monoetiléter a 413 partes en peso de tolueno, y se agitó el conjunto para formar una mezcla uniforme. Se agregaron y mezclaron 400 partes en peso de nafta de petróleo y 1020 partes en peso de xileno. A 2117 partes de la mezcla disolvente obtenida se agregaron 317 partes en peso de diisocianato de 2,4-tolileno, y se agitó hasta uniformidad. Se  
20 disolvieron en toluol 583 partes en peso del mismo poliéster empleado en el ejemplo 2º para formar una solución de sólidos al 50%. La solución de resina de poliéster se añadió a la de diisocianato de tolueno a temperatura ambiente, con agitación. Se elevó la temperatura a 65°C, agitando continuamente, y se mantuvo así durante seis horas; luego se enfrió la composición a temperatura ambiente. Su contenido en  
25 -NCO era de 2,2% en peso.

30 Se disolvieron en toluol 61 partes en peso de metacrilato de dietilaminoetilo, para obtener 360 partes en peso de solución

249608



La solución de metacrilato de dietilaminoetilo se añadió a la de diisocianato de poliéster, y se mezclaron ambas íntimamente. El compuesto se aplicó con brocha sobre madera, según la técnica del ejemplo 2º, y se obtuvo por endurecimiento una capa superior diáfana, resistente a los disolventes, al agua y al roce.

EJEMPLO 4º.

Se disolvieron 827 partes de una mezcla al 80:20 de diisocianatos de 2,4 y 2,6-tolileno en igual peso de tolueno. Se combinaron con 1000 partes de tolueno 1000 partes de un polipropilenglicol con un número de ácido de 0,25, un índice de hidroxilo de 240, un peso molecular de 700, y una viscosidad de 90 a 100 centipoises. La solución de propilenglicol se añadió progresivamente a la solución de diisocianato de tolileno, agitando. Después de mezclar íntimamente, subió la temperatura por efecto del calor de reacción, y el compuesto caliente se agitó durante seis horas para promover la reacción, y se enfrió seguidamente a temperatura ordinaria; su contenido en -NCO era de 4,86% en peso.

Se disolvieron en tolueno 212 partes de metacrilato de dietilaminoetilo, para obtener 365 partes en total, y la solución resultante se añadió a la solución de diisocianato de propilenglicol. El compuesto se aplicó a brocha sobre una superficie de madera, se dejó secar durante dos horas, y se aplicó una segunda mano. Dos horas después, la superficie, ya seca, estaba dura, lustrosa, y era resistente al agua, a los disolventes y al roce.



249608

N O T A

=====

Se reivindica como objeto de esta patente:

1) Procedimiento para obtener composiciones cubrien-  
tes, adecuadas para depositar una película de resina fácil-  
5 mente endurecible hasta hacerse recia, resistente al agua  
y a los disolventes; caracterizado por preparar una diso-  
lución en un disolvente orgánico volátil, de un prepolimero  
obtenido por la reacción de un poliéster que tenga grupos  
hidroxilo libres y de un poliisocianato en exceso de la  
10 cantidad requerida para proporcionar un grupo -NCO por ca-  
da grupo hidroxilo libre, y añadir a esta disolución una  
cantidad catalítica de acrilato de 2-dietilaminoetilo.

2) Procedimiento según la reivindicación 1, carac-  
terizado porque la solución en un disolvente orgánico vo-  
15 látil del prepolimero de poliéster tiene un índice de hi-  
droxilo de 35 a 400, y contiene poliisocianato en cantidad  
suficiente para proporcionar grupos -NCO en número doble  
de los grupos hidroxilo libres de dicho poliéster.

3) Procedimiento según la reivindicación 1, carac-  
20 terizado porque la solución en un disolvente orgánico volá-  
til comprende un 25 a 100% del número de moles de un acri-  
lato de 2-dietilaminoetilo equivalente al número de grupos  
-NCO del prepolimero que no han reaccionado.

4) Procedimiento según la reivindicación 1, carac-  
25 terizado porque el disolvente orgánico comprende un hidro-  
carburo aromático líquido volátil.

5) Procedimiento según la reivindicación 1, carac-  
terizado porque el prepolimero es el producto de la reacción  
de no menos de un poliéster de un alcohol poliédrico y un



ácido polibásico, con un número de ácido de 0 a 12 y un peso molecular de 250 a 3500.

6) Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución en el disolvente orgánico volátil contiene un éster líquido de elevado punto de ebullición, del grupo integrado por fosfato de trietilo y acetato de etilenglicol-monoetiléter.

7) Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliisocianato es un diisocianato de arileno en cantidad adecuada para proporcionar grupos -NCO en número 2 a 2,2 veces mayor que el de grupos hidroxilo libres del poliéster.

8) Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 4, caracterizado porque el disolvente comprende una mezcla de un hidrocarburo aromático líquido volátil, un hidrocarburo alifático líquido volátil, en proporción hasta de 15%, calculada sobre el peso del hidrocarburo aromático líquido, y un 5 a 15% en peso del hidrocarburo alifático de un acoplador de disolventes.

9) Procedimiento para obtener composiciones cubrientes.

Esta memoria consta de catorce páginas escritas por una sola cara.

BARCELONA, 6 de Mayo de 1959.

P. A.