

P - 25.927

H 7928 0/25718  
cas 77 MDH/PC

22 ENE 1954



295602

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE D E INVENCION

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN

pr. Pon. Michelin & Cie., entidad Francesa, establecida

en Rue du Terrail, Clermont - Ferrand ( Puy - de - Dôme ),

Francia, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE LACAS O COLAS A  
BASE DE POLIESTER NO SATURADO Y DE POLIISOCIANATO ORGANICO."

=====  
La presente invencion se refiere a una laca y una co-



la a base de poliéster no saturado y de poliisocianato orgánico modificado, útiles principalmente para barnizar con laca superficies metálicas y cables metálicos, y encolar cauchos de uretano sobre las superficies metálicas y cables metálicos así barnizados con laca; asimismo, tiene por objeto un procedimiento para barnizar con laca superficies metálicas y cables metálicos, y unir por encolado, artículos de cauchos de uretano que se pueden vulcanizar mediante un peróxido orgánico o mediante un isocianato, sobre las superficies metálicas o sobre los cables metálicos preparados haciendo uso de una cola de este tipo.

Las lacas y colas a base de poliisocianatos conocidas hasta ahora para este género de unión no son estables; su viscosidad evoluciona con el tiempo, y al cabo de solo algunas horas su homogeneidad ya no es suficiente para que se pueda proceder a su aplicación uniforme sobre las superficies a tratar. Además, la evolución de estas colas tiene como consecuencia una disminución rápida de su poder adhesivo y, para obtener una adhesión satisfactoria, hay que recurrir a un encolado relativamente espeso, al que falta flexibilidad y que se conserva mal sobre superficies metálicas sometidas a deformaciones importantes. Se ha propuesto la estabilización de tales colas, por ejemplo enmascarando los grupos isocianato que contienen, con el fin de no liberarlos más que en el momento del empleo; sin embargo, tal solución es complicada y no es conveniente mas que para los cauchos de uretano vulcanizables por los isocianatos, y no para los cauchos de uretano vulcanizables por los peróxidos, ya que los productos que enmascaran los grupos isocianato impiden la vulcanización mediante peróxidos.



Por otra parte, las colas conocidas a base de polies-  
ter no saturado, de poliisocianato y de estireno, debido a  
la presencia del estireno, incompatible con los cauchos de  
uretano, dan un encolado mediocre de los cauchos de ureta-  
5 no sobre superficies metálicas y sobre cables metálicos.

Así pues, la presente invención tiene por objeto una  
laca o cola que se distingue ventajosamente de las conoci-  
das hasta ahora por el hecho de que continua siendo estable  
durante largo tiempo antes de su empleo; de que es posible  
10 y suficiente la aplicación de una capa muy delgada, de un  
espesor proximo a la micra, sobre superficies metálicas y  
sobre cables metálicos, para obtener un encolado excelente  
de los cauchos de uretano sobre estas superficies metálicas  
o sobre estos cables metálicos; de que este pequeño espesor  
15 de cola hace posible un encolado duradero sobre superficies  
metálicas y sobre cables metálicos muy flexibles y sometidos  
a flexiones repetidas; de que la capa de cola aplicada  
sobre la superficies metálica o sobre el cable metálico, des-  
pués de cocción protege a los mismos contra la corrosión;  
20 de que las superficies metálicas y los cables metálicos así  
tratados se pueden encolar con cauchos de uretano incluso  
después de varias semanas de almacenamiento, y, por fin, de  
que esta cola es conveniente tanto para el encolado de los  
cauchos de uretano que se pueden vulcanizar con peróxidos  
25 como para el encolado de los cauchos de uretano que se pue-  
den vulcanizar con isocianatos.

Con este fin, la laca o cola según la presente inven-  
ción está constituida por una mezcla, en solución en un di-  
solvente conveniente, por ejemplo acetato de etilo, acetona  
30 o metiletilcetona, de



(1) un poliéster no saturado;

(2) un poliisocianato orgánico;

(3) un agente modificador no saturado, que presente una agrupación funcional reactiva frente a agrupaciones NCO libres del poliisocianato; y

(4) un peróxido orgánico como agente de reticulación de la cola, con ocasión de la cocción a una temperatura comprendida entre 150° y 300° C, como se verá más adelante.

El poliéster no saturado (1) puede ser, bien un producto de condensación de uno o varios diácidos no saturados tales como el ácido maleico, fumárico o itacónico, con uno o varios dioles tales como el etilén glicol, el dietilén glicol, el propilén glicol, etc., bien un producto de condensación de un diácido no saturado y de un diácido saturado o aromático tal como el ácido adípico, el ácido succínico o el ácido tereftálico, con uno o varios dioles. De preferencia, la proporción de diácido no saturado será al menos igual al 20 % del peso total de los diácidos empleados.

Además, el poliéster no saturado debe tener un índice de hidroxilo y un índice de ácido comprendidos, ambos, entre 20 y 120, de preferencia entre 50 y 100. Ha de añadirse al poliisocianato en una relación en peso comprendida entre 10 y 200 %, de preferencia entre 30 y 100 %.

El poliisocianato (2) es, de preferencia, un producto de adición de un diisocianato orgánico y un poliol, por ejemplo un producto de adición de toluilén-2,4-diisocianato y de hexanotriol-1,2,6, en una proporción de al menos tres moles, y preferiblemente 3,3 moles de toluilén-2,4-diisocianato por mol de hexanotriol-1,2,6.

El agente modificador del poliisocianato (3) es un

295602



alcohol, una amina o un aminoalcohol, no saturado, que presen  
ta grupos vinílicos o alílicos, tal como el dialil carbinol,  
dialiloxipropanol, éter dialílico del trimetilolpropano, al-  
cohol alílico, éter monoalílico del propilén glicol, alilvi-  
5 : nil carbinol, alilpropenil carbinol, alilamina, dialilamina,  
dialilaminoetanol, etc.. Este alcohol, esta amina o este ami-  
noalcohol posee una función que reacciona con los grupos NCO  
libres del poliisocianato, y se utiliza a razón de 0,1 a 0,4  
moles, preferiblemente de 0,25 a 0,35 moles, por grupo NCO li-  
10 bre. La presencia de este agente modificador asegura un buen  
encolado con los cauchos de uretano.

El peróxido orgánico (4), por ejemplo peróxido de ben-  
zofilo o hidroperóxido de cumeno, se emplea en cantidad com-  
prendida entre 1 y 6 % del peso de poliéster empleado.

15 La presente invención tiene igualmente por objeto un  
procedimiento de barnizado con laca de superficies metálicas  
y de cables metálicos, con el fin de proteger estos artículos  
contra la corrosión, haciendo uso de una laca anteriormente  
descrita. Este procedimiento consiste en recubrir, con una ca-  
20 pa de laca según la presente invención, la superficie metá-  
lica o el cable metálico a proteger, y someter esta capa de  
laca a una cocción a una temperatura comprendida entre alre-  
dedor de 150° y 300° C, durante aproximadamente de 1 a 15 mi-  
nutos, para endurecerla.

25 La presente invención tiene también por objeto un pro-  
cedimiento para unir por encolado artículos de cauchos de u-  
retano, que se pueden vulcanizar con un peróxido orgánico o  
con un isocianato, sobre superficies metálicas o sobre cables  
metálicos, haciendo uso de una cola descrita anteriormente.

30 Este procedimiento comprende dos etapas:



En la primera etapa se recubre con una capa de la cola según la presente invención la superficie del artículo metálico destinado a ser reunido con el artículo de caucho de uretano, y se somete esta capa de cola a una cocción a una temperatura comprendida entre aproximadamente 150 y 300° C, durante aproximadamente 1 a 15 minutos, para endurecerla;

En la segunda etapa se aplica el artículo de caucho de uretano sobre la superficie impregnada del artículo metálico, y se los somete a vulcanización bajo una presión de al menos 3 kg/cm<sup>2</sup>, para reunir los dos artículos.

Efentualmente, el artículo metálico provisto de la capa de cola endurecida, tal como se obtiene en la primera etapa, se puede almacenar durante cierto tiempo antes de la realización de la segunda etapa del procedimiento, conservando la capa de cola endurecida, durante mucho tiempo, su poder adhesivo respecto a los caucho de uretano, y protegiendo el artículo metálico contra la corrosión.

Se ilustrará la presente invención mediante los ejemplos siguientes:

Ejemplo 1

En un matraz erlenmeyer con tapón esmerilado se pesan 1,34 g de hexanotriol-1,2,6, al que se añaden 20 cc de acetato de etilo destilado. A continuación se introducen en el erlenmeyer 5,74 g de tolulilén-2,4-diisocianato. Luego se agita el frasco tapado, templándolo hasta que se obtiene una solución límpida. Después de enfriarlo, se introducen 0,97 g de dialilemina, luego se agita suavemente, después de lo cual se completa hasta 75 cc, por adición de acetato de etilo destilado. Así se obtiene la solución A.

Para obtener la solución B se pesan en un vaso 4 g de



un poliéster no saturado, preparado haciendo reaccionar juntos anhídrido maleico y etilén glicol. Este poliéster presenta un índice de ácido próximo a 80. Se añaden al mismo 20 cc de acetato de etilo destilado, y se calienta suavemente hasta aproximadamente 50° C, para provocar la disolución total del poliéster. Después de enfriar, se añaden 0,16 g de hidróperóxido de cumeno, y se lleva el volumen de la solución hasta 40 cc, añadiendo acetato de etilo destilado.

La laca o cola según la presente invención se obtiene mezclando 75 cc de la solución A y 37,5 cc de la solución B.

Con esta cola se recubre la superficie de una placa de acero destinada a ser adherida a una placa de caucho de uretano, y se calienta esta placa de acero a 200° C durante 2 minutos. Luego se sitúa la placa de caucho de uretano sobre la superficie recubierta de la placa metálica, y se efectúa la vulcanización bajo una presión de 3,5 kg/cm<sup>2</sup>, La fuerza de adherencia medida después de la vulcanización es igual a 146 kg/cm<sup>2</sup>.

La fuerza de adherencia no disminuye sensiblemente si la cola preparada tal como se ha descrito anteriormente no se emplea inmediatamente después de su preparación, como lo muestran los resultados siguientes, que dan la fuerza de adherencia después de envejecimiento de la cola:

<u>Tiempo de envejecimiento de la cola</u>	<u>Fuerza de adherencia,</u> <u>kg/cm<sup>2</sup></u>
0 días	146
2 días	140
6 días	132

Igualmente, la calidad del encolado no se altera sensiblemente por la conservación al aire, durante varias semanas,



de la placa metálica encolada; las siguientes medidas los prueban:

	Tiempo (en días) de conservación de la placa metálica encolada					
	0	3	5	7	14	21
Fuerza de adherencia, kg/cm <sup>2</sup>	146	130	140	135	137	132

Ejemplo 2

10

Se preparan las soluciones A y B como en el Ejemplo 1, pero llevando a 150 cc el volumen final de la solución A y a 80 cc el volumen final de la solución B, mediante acetato de etilo destilado.

15

Se mezclan dos soluciones A y B para formar la cola, con esta cola se recubre la superficie de un cable constituido por 5 hilos de acero de 0,23 mm cada uno, destinado a ser adherido a un caucho de uretano. Se calienta este cable de acero recubierto a 200° C durante 10 minutos, después de lo cual se sitúa el cable recubierto entre dos placas de caucho de uretano, y se efectúa la vulcanización bajo una presión de 7 kg/cm<sup>2</sup>. La fuerza de adherencia medida por tracción del cable, después de la vulcanización, es de 30,5 kg para una longitud de 5 mm de cable encolado.

20

25

La fuerza de adherencia no disminuye senciblemente después de envejecimiento de la cola.

30



Tiempo de envejecimiento  
de la cola

Fuerza de adherencia  
kg/5 mm de cable encolado

	0 días	30,5
	2 días	30,2
5	6 días	29

10 En la siguiente Tabla I se agrupan otros ejemplos de laca y colas según la presente invención ( así como los anteriores Ejemplos 1 y 2). Estas lacas y colas se preparan en las mismas condiciones que las indicadas en el "jemplo 1 para el encolado sobre placas metálicas, y en las mismas condiciones que las indicadas en el Ejemplo 2 para el encolado sobre cables metálicos. En la Tabla I las abreviaturas empleadas tienen los significados siguientes:

- 15 AE : acetato de etilo
- AC : acetona
- MEC : metiletilcetona
- HT : hexanotriol-1,2,6.
- PE : pentaeritrita
- 20 TDI : toluilén-2,4-diisocianato
- DAA : dialilemina
- DAC : dialilcarbinol
- DATP : dialiloxitrimetilolpropano (éter dialílico del trimetilolpropano.
- 25 DAP : dialiloxipropanol
- AA : alcohol alílico
- HPC : hidroperóxido de cumeno

30 Resina A ; resina preparada haciendo reaccionar anhídrico maleico y etilén glicol, en proporciones equimolares, de teniendo la reacción a un índice de ácido próximo a 80.



- Resina B : resina análoga a la resina A, pero con un índice de ácido de 90
- Resina C : resina análoga a la resina A, pero con un índice de ácido de 115
- 5 Resina D : resina preparada haciendo reaccionar anhídrido maleico y propilén glicol y etilén glicol, en proporciones molares respectivas de 1/0, 3/0.7, deteniendo la reacción a un índice de ácido de 95.
- 10 Resina E : resina preparada haciendo reaccionar ácido adípico, anhídrido maleico y etilén glicol en proporciones molares respectivas de 0,3/0, 7/1, deteniendo la reacción a un índice de ácido próximo a 90.
- 15 Resina F : resina preparada como la resina A, pero plastificada por adición de estereo a esta resina, en cantidad del 50 % en peso.

TABLA I

Ejemplos de colas y lacas según la presente invención.

205602

Solución A

Solución B

Ejemplo Nº	disolvente (cc)	poliol (g)	diisocianato (g)	agente modifi- cador (g)	disolvente (cc)	resina (g)	catalizador (g)	
5	1	75 AE	1,34 HP	5,74 TDI	0,97 DMA	40 AE	4 resina A	0,16 HPC
	2	150 AE	1d.	1d.	1d.	80 AE	1d.	1d.
	3	1d.	1d.	1d.	1,74 DAP	1d.	1d.	1d.
	4	1d.	1d.	1d.	2,14 DMPF	4 resina B	1d.	1d.
	5	1d.	1d.	1d.	2,83 DAMP	1d.	1d.	1d.
	6	1d.	1d.	1d.	1,12 DAC	1d.	1d.	1d.
	7	1d.	1d.	1d.	0,58 AA	1d.	1d.	1d.
	8	1d.	1d.	1d.	0,71 DMA	1d.	1d.	1d.
	9	1d.	1d.	1d.	1,20 DMA	1d.	1d.	1d.
	10	1d.	1,36 PS	1d.	0,97 DMA	1d.	1d.	1d.
	11	1d.	1,34 HP	1d.	1d.	1,5 resina B	0,10 HPC	
	12	1d.	1d.	1d.	1d.	6 resina B	0,24 HPC	
	13	1d.	1d.	1d.	1d.	4 resina D	0,16 HPC	
	14	1d.	1d.	1d.	1d.	4 resina E	1d.	
	15	75 AE	1d.	1d.	1d.	4 resina C	1d.	
	16	1d.	1d.	1d.	1d.	6 resina F	0,20 HPC	
20	17	150 AE	1d.	7,80 TDI	1d.	80 AE	4 resina A	0,16 HPC
	18	150 MBO	1d.	5,74 TDI	1d.	80 MBO	4 resina A	1d.
	19	150 AG	1d.	1d.	1d.	80 AG	1d.	1d.
	20	150 AE	1d.	1d.	NADA	80 AE	1d.	1d.
	21	75 AE	1d.	1d.	NADA	40 AE	1d.	1d.





Las medidas de fuerza de adherencia , después del recubrimiento de superficies de placas de acero o de cables metálicos con ayuda de estas colas, el encolado de placas de caucho de uretano sobre estos artículos metálicos recubiertos, y la vulcanización, están agrupados en la siguiente Tabla II; en esta tabla, las fuerzas de adherencia sobre placa se dan en  $\text{kg}/\text{cm}^2$ , y las mismas sobre cables se expresan en kg por 5 mm de cable encolado.

TABLA II

Fuerzas de adherencia

Ejemplo Nº	Encolado sobre	Fuerza de adherencia
15	1 Placa	146
	2 Cable	30,5
	3 id.	28,8
	4 id.	29
	5 id.	25,9
20	6 id.	26,8
	7 id.	27,8
	8 id.	27,6
	9 id.	27,8
	10 id.	28,5
25	11 id.	29
	12 id.	27
	13 id.	26,9
	14 id.	25,6
	15 Placa	125
30	16 id.	103

TABLA II ( Continuación )

---



Ejemplo Nº	Encolado sobre	Fuerza de adherencia
5	17 Cable	31
	18 id.	29,2
	19 id.	29,7
	20 id.	23
	21 Placa	109

10

Según las Tablas I y II, se puede observar que en el caso del Ejemplo 16, en el que se emplea una resina de tipo clásico que contiene estireno, la adherencia es particularmente mediocre; no es más que de 103 kg/cm<sup>2</sup> (encolado sobre placa) contra 146 kg/cm<sup>2</sup> para la cola según la presente invención, descrita en el Ejemplo 1.

15

20

Lo mismo sucede en el caso de los Ejemplos 20 y 21, en los que no se emplea agente modificador; la adherencia, en el caso de encolados sobre placa, no es más que de 109 kg/cm<sup>2</sup> (Ej. 21) contra 146 kg/cm<sup>2</sup> para la cola según la presente invención descrita en el Ejemplo 1, y la adherencia en el caso de encolado sobre cable no es más que de 23 kg/5 mm de cable encolado (Ej. 20) contra 30,5 kg/5 mm de cable encolado para la cola según la presente invención descrita en el Ejemplo 2.

25

30

Además, en el caso del Ejemplo 15, en el que se emplea un poliéster que tiene un índice de ácido superior a 100, la adherencia, que es de 125 kg/cm<sup>2</sup> (encolado sobre placa) es aceptable, pero netamente inferior a la que se obtiene con la cola del Ejemplo 1.



La fuerza de adherencia no disminuye sensiblemente si la cola no se emplea inmediatamente después de su preparación, como lo muestra la siguiente Tabla III:

5

TABLA III

Ejemplo Nº	Encolado sobre	Fuerzas de adherencia después de envejecimiento (kg/cm <sup>2</sup> )		
		0 días	2 días	6 días
10	1 Placa	146	140	132
	2 Cable	30,5	30,2	29
	18 Cable	29,2	29,7	28,4
	19 Cable	29,7	28,6	29,3

15

El empleo de laca o cola según la presente invención no está limitado a tal o cual metal o aleación; se han obtenido resultados excelentes sobre acero, acero latonado, latón macizo y duraluminio.

20

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Francia con fecha 23 de Enero de 1.963, bajo el Número PV 922.357, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

N O T A

30

Los puntos de invención propia y nueva que se presenten para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los si-



güentes:

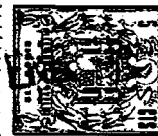
5 12.- Mejoras introducidas en la fabricación de lacas o colas a base de poliéster no saturado y de poliisocianato orgánico, útiles principalmente para la protección de superficies metálicas y de cables metálicos contra la corrosión, y para el encolado de cauchos de uretano sobre metales y cables metálicos, caracterizadas porque dichas lacas están constituidas por una mezcla, en solución en un disolvente convenientemente, de (1) un poliéster no saturado; (2) un poliisocianato orgánico; (3) un agente modificador no saturado que presenta un grupo funcional reactivo respecto a los grupos -NCO libres del poliisocianato; y (4) un peróxido orgánico.

15 29.- Mejoras según el punto 1, caracterizadas porque el poliéster no saturado se escoge del grupo que comprende los productos de condensación de uno o varios diácidos no saturados con uno o varios dioles, los productos de condensación de un diácido no saturado y un diácido saturado o aromático con uno o varios dioles, teniendo este poliéster un índice de hidroxilo y un índice de ácido comprendidos entre 20 y 120, de preferencia entre 50 y 100.

20 39.- Mejoras según el punto 1, caracterizadas porque el poliisocianato es un producto de adición de un diisocianato orgánico y de un poliol.

25 49.- Mejoras según el punto 1, caracterizadas porque la relación poliéster : poliisocianato está comprendida entre 10 : 100 y 200 : 100, de preferencia entre 30 : 100 y 100 : 100.

30 59.- Mejoras según el punto 2, caracterizadas porque el, poliéster no saturado se escoge del grupo que comprende



los productos de condensación de anhídrido maleico y de etilén glicol, los productos de condensación de anhídrido maleico, de propilén glicol y de etilén glicol, los productos de condensación de ácido adípico, anhídrido maleico y etilén glicol.

5 62.- Mejoras según el punto 3, caracterizadas porque el poliisocianato es el producto de adición de toluilén-2,4-diisocianato y de hexanotriol-1,2,6 o de pentacritrita.

10 72.- Mejoras según el punto 1, caracterizadas porque el agente modificador no saturado es un alcohol, una amina o un aminoalcohol, no saturados, que presentan grupos vinílicos o alílicos.

15 82.- Mejoras según el punto 7, caracterizadas porque el agente modificador se escoge del grupo que comprende dialilcarbinol, dialiloxipropanol, éter dialílico del trimetilolpropano, alcohol alílico, éter monoalílico del propilén glicol, alilvinilcarbinol, alilpropenilcarbinol, alilamina, dialilamina, dialilaminoetanol.

20 92.- Mejoras según los puntos 1, 7 u 8, caracterizadas porque el agente modificador se emplea a razón de 0,1 a 0,4 moles, de preferencia de 0,25 a 0,35 moles por grupo NCO libre.

25 102.- Mejoras según el punto 1, caracterizadas porque el peróxido orgánico se emplea en cantidad comprendida entre 1 y 6% del peso de poliéster utilizado.

30 112.- Procedimiento para el barnizado con laca de superficies metálicas y de cables metálicos, con el fin de proteger estos artículos contra la corrosión, caracterizado porque se recubre con una capa de laca tal como se ha definido en los puntos 1 a 10, la superficie metálica a proteger,

22



y se somete esta capa de laca a una cocción a una temperatura comprendida entre aproximadamente 150° y 300° C, durante aproximadamente 1 a 15 minutos, para endurecerla.

5 3  
12°.- Procedimiento para la unión por encolado de los cauchos de uretano sobre metales y cables metálicos, caracterizado porque en una primera etapa: (a) se recubre con una capa de la cola tal como se ha definido en los puntos 1 a 10 la superficie del artículo metálico destinado a ser reunido al artículo de caucho de uretano, y se somete esta capa de cola a una cocción a una temperatura comprendida entre aproximadamente 150° y 300° C, durante aproximadamente 1 a 15 minutos, para endurecerla de tal modo, que después del endurecimiento se obtenga una laca de protección definitiva, y en una segunda etapa (b) se aplica el artículo de caucho de uretano sobre la superficie recubierta del artículo metálico, y se los somete a una vulcanización bajo una presión de al menos 3 kg/cm<sup>3</sup>, para reunir los dos artículos.

15  
13°.- Mejoras introducidas en la fabricación de lacas o colas a base de poléster no saturado y de poliisocianato orgánico.

20  
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

25  
La presente Memoria consta de dieciocho hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

22 ENE 1964

F. A.  
Albarto de Elizaburu  
Per Folio

205602