

Span. 1881



297248

297248

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE BARNICES DE POLIURE-
TANO", a favor de la firma alemana HENKEL & CIE. G.m.b.H.,
domiciliada en Düsseldorf-Holthausen (Alemania).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento son barnices de poliureta-
no estables a la saponificación y con buenas propiedades mecá-
nicas.

5. Conocido es el empleo de barnices a base de isocia-
natos polivalentes y poliésteres que contienen grupos hidroxilo,
preparados por esterificación de ácidos dicarboxílicos con
alcoholes bivalentes y trivalentes, como recubrimientos protec-
tores para los más diversos materiales. Los recubrimientos así
preparados presentan sin embargo, a causa de la agrupación es-



297248

térica, desventajas en el aspecto de la estabilidad a la hidrólisis.

5. También se conoce la elaboración de éteres poliglicólicos con isocianatos polivalentes, convirtiéndolos en productos que se endurecen los cuales pueden emplearse asimismo como barniz. Estos medios de recubrimiento son igualmente atacables por las soluciones acuosas de materias químicas.

10. Ahora se ha descubierto que se obtienen barnices de poliuretano estables a la saponificación y de buenas propiedades mecánicas si, como componente que contiene grupos hidroxilo, se emplea alcohol graso dimerizado y /o trimerizado, eventualmente con empleo simultáneo de sus productos de adición de óxido de alquileo. Los mencionados alcoholes grasos se utilizan de preferencia como único componente que contiene grupos hidroxilo. En ocasiones pueden emplearse también contemporaneamente pequeñas cantidades de otras materias conocidas que contienen grupos hidroxilo, aptas para la preparación de barnices de poliuretano.

20. Los alcoholes grasos dímeros y/o trímeros son sustancias conocidas o en todo caso pueden prepararse por métodos conocidos, por ejemplo mediante hidrogenación catalítica de ésteres dímeros o trímeros de ácidos grasos. Son además asequibles, por ejemplo, mediante dimerización o trimerización de alcoholes grasos insaturados. Como los ácidos grasos o respectivamente alcoholes grasos empleados como materiales de partida contienen por término medio unos 18 átomos de carbono, se originan dioles o respectivamente trioles con 36 o respectivamente 54 átomos de carbono. Para los barnices de poliuretano de acuerdo con este invento, pueden emplearse con buen resultado mezclas técnicas, corrientes en



297248

5. el comercio, de los alcoholes grasos dímeros y trímeros. Tales mezclas presentan por ejemplo un contenido de 10 a 90% aproximadamente de alcohol dímero y 90 a 10% de alcohol trímero. Las mezclas técnicas contienen aún, la mayoría de las veces, pequeñas cantidades de alcohol graso monómero y tienen índices OH de 180 a 210 aproximadamente.

Los alcoholes grasos dímerizados y/o trimerizados pueden en ocasiones substituirse parcialmente por sus productos de adición de óxido de alquileno, para lo cual no deben estar adicionados más de 12, sino en particular 5 a 8, moles de óxido de propileno o respectivamente de óxido de etileno por mol de alcohol graso. Con la agregación del producto de adición de óxido de alquileno, que sin embargo no debe sobrepasar el 50% de la cantidad total del componente que contiene los grupos hidroxilo, pueden mejorarse el brillo y la flexibilidad de las capas de barniz obtenidas.

Como componente de poliisocianato son aptos los diisocianatos o poliisocianatos técnicos corrientes, alifáticos o aromáticos, como por ejemplo el hexametildisocianato, el toluilendiosocianato, el p,p'-difenildisocianato, el p,p'-difenilmetandisocianato, el p-fenilendiosocianato, el p,p'-p"-trifenilmetantrisisocianato y sus aductos a los alcoholes polivalentes de peso molecular bajo, como por ejemplo el producto de adición de toluilendiosocianato a trimetilolpropano en la proporción molar 3:1.

Para la preparación de los barnices de poliuretano de este invento se disuelven ambos componentes en disolventes inertes apropiados, como por ejemplo éster acético, diacetato de etilenglicol, tolueno, benceno, xileno, cloruro de metileno, dioxano y otros más y se mezclan con la cantidad correspondiente de poliisocianato. Para ello se emplean, se-



297248

gún la finalidad de aplicación, o bien cantidades estequiométricas, o bien un pequeño exceso o aún defecto de poliisocianato. Si se quiere pueden agregarse aceleradores, como por ejemplo aminas terciarias o sus sales.

- Los barnices de poliuretano de este invento son
5. compatibles con los pigmentos, como por ejemplo cromato de zinc, bióxido de titanio y talco, y pueden aplicarse de manera ordinaria, mediante rociado, extensión o inmersión, a las superficies secas que se han de recubrir. Según la elección del componente de poliisocianato y de las otras adiciones,
 10. se endurecen a temperatura ambiente en 1 a 4 horas aproximadamente de manera seca hasta polvo. Las capas de barniz adquieren su endurecimiento definitivo en unos 3 a 5 días. Como se comprende, el endurecimiento puede efectuarse eventualmente a temperatura elevada en un tiempo proporcionalmente más corto.
 - 15.

- Con los barnices de poliuretano de este invento pueden obtenerse recubrimientos de buena adherencia sobre metales como, por ejemplo, el acero, el hierro, el cobre y el aluminio, lo mismo que sobre madera, caucho y materias sintéticas, géneros textiles y papel. Las películas de barniz se distinguen por buena contextura, gran brillo y resistencia a la abrasión. Es notable su resistencia a los esfuerzos de dilatación y de impacto y sobre todo la gran estabilidad frente a las materias químicas hidrolizantes, en particular
- 20.
 25. las soluciones de sustancias de reacción alcalina.

EJEMPLO 1.

En una mezcla en partes en peso iguales de acetato de etilo, acetato de butilo, diacetato de etilenglicol y



297248

- tolueno se disolvió alcohol graso dímero, obtenido por dimerización de los ésteres metílicos de ácidos grasos insaturados (C_{18}) y reducción consecutiva del grupo estérico a grupo alcohólico, con una proporción de 20% de alcohol graso
5. trímero y un índice OH de 200. Se mezcló la solución con la cantidad correspondiente al contenido de hidroxilos, además de un exceso del 3%, de una solución al 75%, corriente en el comercio, del producto de adición de toluilendisocianato a trimetilolpropano (proporción molar, 3:1), de modo que resultara una solución al 50% aproximadamente (A). Se dejó ésta
10. en reposo durante 1 y 1/2 horas a temperatura ambiente, y luego, por vertimiento de 12 cc sobre una placa de vidrio, se prepararon películas claras de unas 250 micras de espesor. Al cabo de 2 horas de almacenamiento a temperatura de 60 a
15. 70°C, se alzaron con precaución las películas y se las endureció todavía durante 2 horas más a la misma temperatura.

- De la misma manera se preparó una solución de alcohol graso trímero, obtenido por trimerización de los ésteres metílicos de ácidos grasos insaturados (C_{18}) y reducción consecutiva del grupo estérico a grupo alcohólico, con
20. una proporción de 20% de alcohol graso dímero y un índice OH de 190, y se la mezcló con un exceso del 3% (en relación al índice de OH) del mismo poliisocianato que antes, para formar una solución al 50% (B). Al cabo de 1 y 1/2 horas de reposo se colaron y se sometieron a endurecimiento final, igual
25. que se ha descrito antes, películas claras.

- Para comparación, se emplearon, en lugar de los alcoholes grasos dímeros o respectivamente trímeros, cantidades correspondientes de un poliéster corriente en el comercio
30. a base de ácido adípico, ácido ftálico y alcohol trivalente con un índice OH de 290, conocido con el nombre comercial de



297248

Desmophen 800 (solución C) y de otro poliéster corriente en el comercio a base de ácido adípico, alcohol bivalente y tri-valente y butilenglicol con un índice OH de 210, conocido con el nombre comercial de Desmophen 1100 (solución D). De la

5. misma manera que antes, se colaron con estas soluciones de poliuretano películas claras, que se sometieron a endurecimiento final a 60-70°C.

Las propiedades mecánicas, como resistencia a la tracción, resistencia al entallado, dilatación y abrasión,

10. fueron buenas en todas las películas claras y no se diferenciaron perceptiblemente. La dureza de las películas preparadas a base de las soluciones A y B se había acrecentado en comparación con C y D. La estabilidad frente a diversas materias químicas de las películas preparadas con las cuatro

15. soluciones distintas de poliuretano puede verse en la tabla que sigue.



297248

A

B

C

D

5.

agua hirviente, 24 horas	inalterada	inalterada	ligeramente blancuzca, moderada- mente resque- brajada	muy resque- brajada
-----------------------------	------------	------------	--	------------------------

10.

amoníaco al 20%, a unos 60°C, 16 horas	inalterada	inalterada	ligeramente blancuzca, muy resque- brajada	empieza a volverse blancuzca; resquebra- jada
--	------------	------------	---	---

15.

ácido acético al 50%, 100°C, 16 horas	inalterada	se inicia coloración; en lo de- más, inal- terada	fuerte co- loración obscura, con pega- jidad incipiente	fuerte co- loración obscura, con luga- res blan- cuzcos
---	------------	---	--	--

20.

lejía sódica al 20%, 103°C, 5 horas	inalterada	inalterada	al cabo de 1/2 hora, completa- mente descom- puesta	al cabo de 1/2 hora, completa- mente des- compuesta
---	------------	------------	---	---

25.

ácido sulfú- rico al 25%, 104°C, 5 horas	inalterada	inalterada	ligeramente blancuzca, resquebraja- miento in- cipiente	ligeramente blancuzca, resquebra- jamiento incipiente
--	------------	------------	---	---



297248

EJEMPLO 2.

Se esmerilaron chapas de acero (0,3 y 1,0 mm), se desengrasaron con disolventes y se les aplicó una capa de fondo adhesiva, corriente, de unas 3 a 4 micras, a base de polivinilbutiral, cromato de zinc y ácido fosfórico. A continuación se aplicaron 3 capas de barniz poliuretánico pigmentado. Sirvió de disolvente una mezcla de unas 9 partes de tolueno, 7 partes de diacetato de etilenglicol, 4 a 7 partes de acetato de butilo y pequeñas proporciones de acetato de etilo, para impartir a la solución de barniz viscosidad apropiada.

a) Capa de fondo: Se preparó un barniz de fondo, pigmentado, como es corriente para los barnices de isocianato (cromato de zinc, bióxido de titanio, talco), en el que se contenían, como aglutinante provisto de los grupos OH, alcohol graso dímero (véase el ejemplo 1) y, como isocianato, el producto de adición de 3 moles de toluilendiisocianato a trimetilolpropano, y se foció este barniz sobre las chapas previamente preparadas. Para la capa de fondo se empleó el 75% de la cantidad equivalente de isocianato.

b) Capa intermedia: Para ésta se empleó una combinación de los mismos componentes que para el barniz de fondo, pero se utilizó bióxido de titanio como pigmento único y 85% de la cantidad equivalente de isocianato.

c) Barniz de cobertura: Este se preparó de la manera ordinaria y contenía bióxido de titanio como único pigmento, así como el alcohol graso dímero y la cantidad equivalente del aducto de toluilendiisocianato a trimetilolpropano, como aglutinante.



297248

5. Todas las capas secaron con rapidez y precisamente en igual período de tiempo que otros barnices conocidos o corrientes en el comercio a base de poliésteres provistos de grupos hidroxilos y poliisocianatos. Las muestras quedaron secas hasta polvo en el curso de 1 y 1/2 a 4 horas.

10. La resistencia de adhesión, la abrasión y la dureza de las películas de barniz obtenidas fueron buenas e iguales a las de los sistemas conocidos. Los valores para la dilatabilidad del recubrimiento (calibrado de Erichson, calibrado por impacto) fueron superiores a los de las composiciones conocidas de barniz de isocianato. La estabilidad de las capas de barniz frente a los ácidos auosos y a las lejías fué extraordinaria y superó con mucho a los sistemas conocidos. El brillo y la estabilidad del brillo de las capas de barniz fueron buenos. Después de 60 días de permanencia a temperatura ambiente en lejía sódica al 20%, las capas de barniz estaban todavía inalteradas.

20. Además, en lugar del alcohol graso dímero se empleó alcohol graso trímero según el ejemplo 1, en cantidad equivalente, y se realizó el barnizado de manera completamente igual. Los resultados fueron prácticamente los mismos.

EJEMPLO 3.

25. En mezclas constituidas cada una por las mismas partes aproximadamente de acetato de butilo, diacetato de etilenglicol y tolueno se disolvieron:

- a) 26,5 g de alcohol graso dímero (véase el ejemplo 1)
 - b) 26,5 g de alcohol graso trímero (véase el ejemplo 1)
 - c) 13,25 g de alcohol graso dímero y 13,25 g de alcohol graso trímero.
- 30.



297248

- Cada una de estas soluciones se mezcló con 80% de la cantidad equivalente de una solución al 75% de un producto de adición de 3 moles de toluilendiisocianato de trimetilolpropano, para que se originaran soluciones de 100 g.
5. Estas se aplicaron con pincel sobre tablillas de madera de haya (10 x 20 cm). Después de secar durante la noche se aplicó sobre el fondo, cuatro veces todavía, la misma solución, pero con la diferencia de emplearse cantidades equivalentes de poliisocianato. Cada aplicación se dejó endurecer durante
10. 24 horas y se alisó en el entretiempo con esmeril. La contextura, la dureza y la abrasión de las muestras resultaron buenas.

EJEMPLO 4.

- En una mezcla de los siguientes disolventes: acetato de etilo, 20 partes en peso; acetato de butilo, 22,5 partes en peso; diacetato de etilenglicol, 30 partes en peso; ciclohexanona, 2,5 partes en peso, y tolueno, 25 partes en peso, se disolvieron 10,8 g de alcohol graso dímero según el ejemplo 1 y 21,6 g de un producto de adición de óxido de propileno a este alcohol (7 moles de óxido de propileno por mol de alcohol). A ello se añadió como humectante la cantidad equivalente del aducto de toluilendiisocianato a trimetilolpropano y se dejó la solución en reposo durante 1/2 hora.
20. Con esta solución se barnizaron, rociando una sola vez, trozos de goma flexible, de tamaño 10 x 10 cm, que previamente se habían limpiado con tolueno.
- 25.

- El examen de las muestras se efectuó después de 14 días de almacenamiento a temperatura ambiente y demostró una contextura y un brillo extraordinario. La resistencia a
30. la flexión fué buena.



297248

N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente alemana N° H 48 442 IVc/22h del 6 de marzo de 1963.

5.

1. Procedimiento para la preparación de barnices de poliuretano, caracterizado por el hecho de disponer en ellos, un contenido de alcoholes grasos dimerizados y/o trimerizados, eventualmente con empleo contemporáneo de sus productos de adición de óxido de alquileo, como componente que contiene grupos hidroxilo.

10.

2. Procedimiento para la preparación de barnices de poliuretano.

15.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 11 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 5 de marzo de 1964.

p. a.

JAI ME ISE RN MIR ALLES

P. P.