



PATENTE DE INVENCION

Le A 9799-Sp.

335050

# Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para ligar el agua en  
masas de poliuretano"

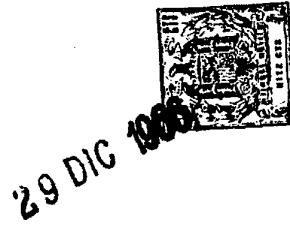
==.==.==.==.==.==

*Solicitante:* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

==.==.==.==.==.==

Las masas y lacas de poliuretano se fabrican de poliisocianatos y compuestos polihidroxílicos según el procedimiento denominado de dos componentes. Además de la reacción principal, la formación del poliuretano, se desarrolla siempre en escala considerable una reacción

5.



de isocianato/agua con disociación de dióxido de carbono. En las lacas libres de disolvente esta reacción va acompañada de una formación de espumas o de burbujas (en dependencia del contenido de agua del compuesto polihidroxílico y de la mezcla de pigmento). En las lacas de dos componentes, que contienen disolvente, depende la formación de espuma de la concentración en poliisocianato y del compuesto polihidroxílico en la laca. Esta se puede regular o bien reducir disminuyendo el contenido sólido y mediante selección del disolvente. Por esta razón las lacas de dos componentes solo se pueden aplicar en capa de espesor reducido sobre una base.

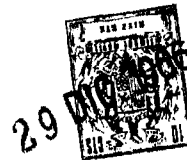
A través de la reacción de isocianato/agua endurecen las lacas de poliuretano de un solo componente, secadoras de la humedad, bajo formación de agrupaciones de poliúrea. En la fabricación de estas lacas se han de mantener determinadas condiciones para excluir la humedad o el agua, con objeto de obtener lacas de un solo componente con radicales de isocianato libres, estables al almacenamiento. Se deben emplear aparatos cerrados y utilizar solo mezclas de disolvente/polialcohol, así como mezclas de pigmento/material de carga, totalmente libres de agua.

Ya se han dado a conocer métodos para deshidratar las mezclas de disolvente/polialcohol así como las mezclas de pigmento/material de relleno. El secado mediante destilación azeotrópica exige un elevado gasto en aparatos. Los pigmentos se pueden secar además mediante el empleo de temperaturas más elevadas. La incorporación de los pigmentos en la laca, queda sin embargo limitada



- al procedimiento de incorporación por fricción en el molino de bolas. Ventajas técnicas se lograron mediante el empleo de aquellos materiales que o bien absorben el agua físicamente o la destruyen químicamente.
5. Así pues se obtienen en forma sencilla masas de poliuretano libres de espuma o de burbujas, de lacas de poliuretano de dos componentes libres de disolvente, si adicionalmente se incorpora aluminosilicato sódico (sol. pat. alem. 1.143.634 y "Official Digest" Febrero 1962 pag. 162);
  10. óxidos alcalinoterrosos, aluminio- o magnesio-haluros, hidruros de metal (sol. pat. alem. 1.170.627) o sulfato de calcio anhidro en proporción hasta un 5%. Para la misma laca libre de disolvente se puede emplear también ortoformiato de alquilo,
  15. fosfito triclorotrietílico u o-silicato de tetraalquilo (sol. pat. alem. 1.164.079) para lograr así una libertad de espuma y burbujas. Estos compuestos son también adecuados para la estabilización al almacenamiento de las lacas de poliuretano de un solo componente que eliminan la humedad (patente belga 647.453). Estos aditivos mencionados en ultimo lugar permiten la fabricación de lacas de uno y dos componentes, claras, pigmentadas o sin pigmentar. Su aplicación está sin embargo limitada. El contenido en agua de los disolventes a secar, compuestos polihidroxílicos y pigmentos no debe ser muy elevado. Esto resulta inconveniente debido a que prácticamente se dispone de productos saturados con humedad para la fabricación de lacas. Por esta razón se sobrepasa con facilidad el margen de eficacia de los materiales hidró-
  25. filios mencionados en último lugar.
  - 30.

- También se han empleado los isocianatos de bajo peso molecular, tales como por ejemplo el fenilisocianato, el toluilendiisocianato, el difenilmetadiisocianato para el secado de pigmentos y materiales de carga,
5. así como alquitranes de hulla. Estos productos tienen en parte una presión de vapor muy elevada, están teñidos y además son muy tóxicos. Su reacción con agua es desventajosa. Dos radicales de isocianato reaccionan con una molécula de agua con formación de poliúrea.
10. Los productos que se forman son insolubles y se precipitan en forma resinosa. Por esta razón se deben separar los productos de reacción, en la mayoría de los casos, mediante filtración o decantación.
16. El objeto de la invención es el empleo de los sulfonilisocianatos como agentes deshidratantes en masas de poliuretano líquidas o en forma de pasta, conteniendo disolvente o libres de disolvente, claras o pigmentadas, a base de poliisocianatos o compuestos polihidroxílicos.
20. Contrariamente al empleo conocido de los ari-  
lisocianatos reacciona un radical sulfonilisocianato con una molécula de agua con formación de sulfonamida que se forma en esta reacción no sigue reaccionando con los radicales de isocianato libres, de manera
25. que se mantiene con bajo peso molecular y soluble independientemente del contenido de agua. Lo sorprendente era que las sulfonamidas de fácil cristalización tampoco se segregan en forma de cristales de las películas solidificadas ni originan un enturbiamiento u opalescencia. Por esta razón queda suprimida una separación
- 30.



- y con lo cual se ahorra un proceso de trabajo muy costoso. En las lacas de dos componentes, que contienen disolventes, se pueden seleccionar, en presencia de los sulfonilisocianatos, o bien concentraciones más elevadas de compuestos de poliisocianato/polihi
5. droxilo en la laca o estas lacas se pueden aplicar en mayor grosor de capa sobre una base. Los sulfonilisocianatos estabilizan sin riesgo sobre las lacas de poliuretano de un solo componente, secadoras de
10. la humedad, con y sin pigmentos. Debido a la elevada combinación con el agua de los sulfonil-isocianatos es ilimitada la selección de los pigmentos. En tales masas de poliuretano se pueden emplear hasta los ácidos silícicos coloidalmente dispersados que se utilizan para matear y que pueden contener más de un 6%
15. en agua. El efecto deshidratante de los sulfonil-isocianatos es tan destacado, que de acuerdo con la invención se pueden lograr prolongaciones del tiempo de estancia en los recipientes en las lacas de dos
20. componentes con y sin disolventes.

Para la finalidad de empleo según la presente invención son adecuados por ejemplo los siguientes sulfonil-isocianatos: el p-toluilsulfonil-isocianato; el p- ó bien el m-clorofenilsulfonilisocianato; el

25. fenilsulfonil-isocianato; el etilsulfonil-isocianato; el  $\beta$ -cloroetilsulfonil-isocianato; el metilsulfonil-isocianato; el clorometil-sulfonil-isocianato; el sulfonildiisocianato, dándose preferencia al p-toluilsulfonil-isocianato.

30. Los sulfonil-isocianatos se obtienen según



5. procedimientos conocidos y son de fácil acceso, por ejemplo mediante fosgenización de sulfonamidas, mediante reacción de cloruro oxalílico sobre sulfonamidas o mediante reacción de cloruros sulfonílicos con cianatos alcalinos.

10. El margen de eficacia de los sulfonil-iso cianatos es tan amplio que se pueden ligar sin dificultad alguna elevados contenidos en agua superiores al 1%, pudiendose seleccionar una secuencia independiente en la reunión de los distintos componentes de la laca. En primer plano están los siguientes métodos de tratamiento:

a)

15. En las lacas claras, sin pigmentar, se reu nen primeramente las mezclas de disolventes, que en tran en aplicación, con los sulfonil-isocianatos, a continuación se efectua la adición de los compuestos polihidroxílicos. Si también se ha de librar de agua el compuesto polihidroxílico, entonces se efectua el tratamiento de este compuesto o bién directamen te con sulfonil-isocianato (lacas libres de disol ventes) o a la mezcla de disolventes se le agrega una mayor proporción de sulfonil-isocianatos de la que sería necesaria para la combinación con agua. A continuación se mezcla entonces con el compuesto
20. polihidroxílico a secar.
- 25.

b)

30. En las lacas pigmentadas se tratan prime ramente las suspensiones de las mezclas de pigmento/ material de carga, en mezclas disolventes, con sul fonil-isocianatos, después se agrega el compuesto polihidroxílico. En las lacas libres de disolvente se suspende la mezcla pigmento/material de carga o



- bién en el compuesto polihidroxílico líquido o en un reblandecedor, que entonces, después de reposar durante doce horas, se tratan con los sulfonil-iso cianatos. Este tiempo de espera es necesario para
5. que pueda emigrar la humedad fuera del pigmento. De esta manera esta dada la garantía de que el sulfonil-isocianato reactivo, reacciona preferentemente con agua y no, o solo en forma subordinada, con los radicales hidróxicos del compuesto polihidroxílico.
10. Según otra forma de ejecución preferente puede reunirse el sulfonil-isocianato, empleado de acuerdo con la presente invención, con el poliisocianato.
- Las cantidades en sulfonil-isocianatos a emplear adicionalmente dependen del contenido de humedad de los materiales a secar. Aquí se deberían
15. sobrepasar ligeramente las cantidades estoquiométricas calculadas de acuerdo con la ecuación de la reacción. Para ligar un gramo de agua se necesitan aproximadamente 11 gr. de p-toluidilsulfonilisocianato. En las lacas claras con contenido de humedad de 0,1 o
20. bién 0,5% se agrega el sulfonil-isocianato en cantidades de 1,5 o bién 6%. Para la estabilización de las lacas de poliuretano de un solo componente, pigmentadas, con contenidos en pigmento del 50 o bién del
25. 150%, con un contenido de 1% de agua en el pigmento y 60% de cuerpos sólidos en la laca, se emplean 2,5 o bien 4% del sulfonil-isocianato. Las cantidades indicadas se pueden sobrepasar también ligeramente sin que esto influya en las propiedades de la película
30. Las lacas de poliuretano de dos y un compo-

29 DIC



5. nente, con y sin disolvente, se pueden obtener empleando los conocidos poliisocianatos y los compuestos polihidroxiclicos. Mientras que los componentes de partida para las lacas de dos componentes, que contienen disolvente, pueden ser líquidos o resinosos, deben ser éstos, para las lacas libres de disolvente, líquidos con baja viscosidad o bien el producto de partida resinoso debe ser soluble en un reblandecedor.

10. Las lacas de poliuretano de un solo componente secadoras del líquido son aductos de los poliisocianatos de bajo peso molecular y de los compuestos polihidroxiclicos con o sin disolvente.

15. La proporción NCO : OH puede oscilar entre amplios margenes. En las lacas de dos componentes asciende ésta a 1,0 hasta 1,2 ; sin embargo es usual no alcanzar o sobrepasar estos valores de 0,5-11,5 con objeto de lograr determinadas propiedades y estabildades. También en la laca de poliuretano de un solo componente, con radicales de isocianato libres, oscila la proporción NCO; OH de 1,4 hasta 40,0 y depende en gran escala del comportamiento de disolución o bien de cristalización. Los productos de reacción deben mantenerse solubles o bien no mostrar tendencia alguna hacia la cristalización.

25. Los poliisocianatos se mencionan en los Anales 562,575(1949). Son de mencionar por ejemplo los polimetilendiisocianatos, tales como, por ejemplo, el hexametilendiisocianato, el  $\omega$ ,  $\omega'$ -diisocianato-1,3-dimetilbenceno, el 3-fenilisocianato-1- $\alpha$ -etil-isocianato, las mezclas de toluilendiisocianato, el toluilen

30.



diisocianato-2,4, difenilmetan-4,4'-diisocianato, el 3,3'-dimetildifenilmetano-4,4'-diisocianato; el 1,1-difenilciclohexil-4', 4'' -diisocianato.

- En lugar de los diisocianatos, se pueden emplear también los llamados aductos previos, es decir los productos de reacción de poliisocianatos, generalmente diisocianatos, que se han reaccionado en exceso molar con un compuesto con átomos de hidrógeno reactivos. Los aductos previos se pueden obtener por ejemplo de alcoholes multivalentes, tales como etilenglicol, dietilenglicol, butilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol, polipropilenglicol, polietilenglicol, aceite de ricino, poliadipinglicolatos y ácido dilinólico glicólico, que contienen radicales hidroxilo, alcoholes de tioéter o polisulfuros dihidroxidialquílicos de, por ejemplo tiodiglicol y hexandiol o bien alquilenóxidos y polisulfuros sódicos, productos de alcoholísis de aceites naturales o grasas, con un exceso en poliisocianatos, preferentemente hexametilendiisocianato, toluilendiisocianato o difenilmetandiisocianato. Entran en consideración los acilisocianatos de ácidos carboxílicos mono o multibásicos y los diisocianatos tales como por ejemplo de 1 mol de ácido acético y 2 moles de toluilendiisocianato o bien hexametilendiisocianato. También son adecuados los biurettriisocianatos de por ejemplo 3 moles de hexametilendiisocianato y 1 mol de agua así como los poliisocianatos multivalentes, tales como se obtienen por di- o trimerización. También son útiles los policarbodiimidas con radicales isocianofinales libres. Como compuestos polihidroxílicos son
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



- adecuados los alcoholes multivalentes, tales como el etilenglicol, el dietilenglicol, el butilenglicol, la glicerina, el hexantriol, el trimetilolpropano o la pentaeritrita; las mezclas de estos alcoholes, los
5. poliétes de estos alcoholes y el óxido etilénico, los poliésteres con radicales hidroxilo libres de alcoholes multivalentes o bién de mezclas de alcoholes con ácidos carboxílicos bi- o multivalentes, tales como por ejemplo, el ácido succínico, el ácido málico, el ácido
10. fumárico, el ácido maleico, el ácido ftálico, el ácido hexa- o bién tetrahidroftálico, el ácido adípico, o el ácido cítrico. Además de estos compuestos polihidroxílicos con radicales hidroxilos primarios son también adecuados aquellos con radicales hidroxilo secundarios. Compuestos de esta clase son por ejemplo, el
15. aceite de ricino, el aceite de ricino bromado; los productos de reacción del aceite de ricino con alcoholes multivalentes; el octadecen-9-diol-(1,12); el poliéter de los alcoholes multivalentes y el óxido propilénico; las resinas epóxido de los alcoholes multivalentes o bién los fenoles con epiclorohidrina preparados en solución alcalina. Además se pueden emplear aquellos compuestos polihidroxílicos que han sido obtenidos por alcoholísis de grasas naturales o aceites.
- 20.
25. Otros compuestos polihidroxílicos que entran en consideración son los alcoholes politioetéricos tal y como se obtienen por ejemplo por eterización de tioglicol con alcoholes bi-y multivalentes o las correspondientes mezclas de alcoholes. Además se pueden emplear
30. poliacetales, tal y como se pueden obtener de los



1965

5. alcoholes multivalentes o de los alcoholes tioetéricos y de formaldehído. Las resinas de sílicona que contienen radicales hidroxilo, así como los productos de adición de los alquilenóxidos al amoniaco o a las aminas y las hidrazinas tal como por ejemplo trietanolamina, triisopropanolamina, entran así mismo en consideración como compuestos polihidroxílicos.

10. Para el relleno y pigmentación se pueden emplear prácticamente todos los pigmentos y materiales de relleno, independientemente del contenido en agua, tal y como se suelen emplear en la práctica. Según la invención se pueden hasta secar los ácidos silícicos coloidalmente dispersos con un contenido de 6% de humedad. La incorporación de los pigmentos y de los

15. materiales de relleno en el compuesto polihidroxílico se efectúa en la mayoría de los casos después de secar mediante agitadores rápidos o en los grupos usuales. El nivel de la pigmentación es completamente independiente. Puede ascender a un 600% y más. Además

20. de los pigmentos y los materiales de carga se pueden secar e incorporar también resinas, alquitranes de hulla y asfalto natural ó sintético así como las resinas de cumarona. Las masas de poliuretano de uno y

25. dos componentes, tratadas según la presente invención, son adecuadas para aplicación sobre madera, metal y hormigón, son revestimientos resistentes al ácido y al alcali, sirven como capas para los pisos, como colores de impresión, facilitadores de la adhesión, aglutinantes cubridores, resinas de fundición para el

30. sector eléctrico, masas de material sintético, mortero



ros libres de ácido y alcali, recubrimiento de carreteras de alquitrán, metal u hormigón o revestimientos para puentes. La elaboración se realiza según procedimientos usuales.

5. Ejemplo 1

- 140 partes en peso de una mezcla de disolvente de etilglicolacetato, butilacetato, xileno, en proporción de 3:1:2 con un contenido en agua del 0,78% se mezclan con 15 partes en peso de metoxibutilacetato y a continuación con 21 partes en peso de p-toluilsulfonilisocianato. En la mezcla arriba mencionada se disuelven 100 partes en peso de, o bien un poliadípato de dietilenglicol (contenido OH 1,4%) o de un poliéter de propilenglicol-1,2 y propilenoóxido (contenido OH 1,7%) y en la solución formada se introducen y agitan 230 partes en peso de una solución al 67% de un poliisocianato de 3 moles de toluilendiisocianato y 1 mol de trimetilolpropano en etilglicolacetato /xileno (1:1) Mediante la ulterior adición de una solución al 20% de un copolímero de cloruro vinílico y vinilacetato en etilglicolacetato/ciclohexanona (3:1) se aumenta la viscosidad. La reacción transcurre con aumento de la viscosidad y a 20°C ha terminado normalmente después de 8 días. La estabilidad al almacenamiento de las lacas preparadas fué superior a 90 días. Las lacas se pudieron aplicar con facilidad después de este periodo de tiempo.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Las mismas lacas sin el p-toluilsulfonilisocianato, habían gelificado ya después de 4 días.

30. Ejemplo 2

29 DIC



5. Una pasta de matear de 85 partes en peso de etilglicolacetato y 20 partes en peso de ácido silícico coloidal fácilmente dispersable, que se prepara con un agitador rápido, se mezcla con 2-3 partes en peso de p-toluilsulfonilisocianato.

10. La pasta formada se puede agregar a las lacas de un solo componente, claras, según el ejemplo 1 en proporción 1:1. Las lacas no muestran después de un almacenamiento de 8 semanas un aumento de la viscosidad y se pueden elaborar fácilmente mediante aplicación con pincel, muñequilla o rociado.

### Ejemplo 3

15. 140 partes en peso de un pigmento se suspenden en 75 partes en peso de una mezcla de disolvente de etilglicolacetato, butilacetato, xileno en proporción 3:1:2 y 30 partes en peso de metoxibutilacetato, y se mezcla con 14 partes en peso de p-toluilsulfonilisocianato. Después de reposar durante 4 horas se agrega 100 partes en peso de o bien un poliéter o un poliéster según el ejemplo 1 y se elabora en el molino de embudo. A continuación se agregan 230 partes en peso de una solución a 67% de un poliisocianato según el ejemplo 1; 20 partes en peso de una solución al 20% de un copolímero según el ejemplo 1 y 4 partes en peso

20. de una solución al 10% de un copolímero de baja viscosidad de acrilato de butilo y vinil-isobutiléter en tolueno. La reacción que se inicia termina a temperatura normal después de 8 días. La laca obtenida se puede elaborar fácilmente aún después de un almacenamiento

25. de 40 días.

30.



29 DIC 1960

- Como pigmento arriba mencionado se emplea verde de óxido de cromo, cromato de plomo, rojo de óxido férrico o dióxido de titanio-rutilo. En las lacas pigmentadas con dióxido de titanio se emplean para la
5. combinación del agua en lugar del p-toluil-sulfoniliso-  
cianato los siguientes sulfonilisocianatos: p-clorofe-  
nilsulfonilisocianato; fenilsulfonilisocianato y etil-  
sulfonilisocianato. El efecto estabilizador del almace-  
namiento es igual de bueno.
10. Ejemplo 4
- 630 partes en peso de cromato de plomo, 70  
partes en peso de óxido férrico rojo, 80 partes en pe-  
so de microtalco, 120 partes en peso de microamianto  
y 8 partes en peso de un agente gelificador preparado
15. de bentonita o bién montmorillonita con bases orgánicas,  
mediante reacción de intercambios de cationes, se sus-  
penden en 460 partes en peso de una mezcla de disolven-  
tes de etilglicolacetato, butilacetato xileno en propor-  
ción 3:1:2 y 40 partes en peso de metoxibutilacetato y
20. se mezcla con 40 partes en peso de p-toluilsulfoniliso-  
cianato. Después de dejar reposar durante 6 horas se  
agregan 210 partes en peso de un poliéster o poliéster  
según el ejemplo 1 y se trata en el molino de bolas. A  
continuación se efectúa la adición de 480 partes en pe-  
so de la solución al 67% de un poliisocianatos según el
25. ejemplo 1 y 30 partes en peso de una solución al 10%  
de acetobutirato de celulosa en etilglicolacetato. La  
laca de imprimación contra la corrosión formada se pue-  
de elaborar después de una reacción de 8 días y muestra
30. una viscosidad, siempre igualada, durante un periodo



superior a 8 semanas.

Ejemplo 5

- 250 partes en peso de un esponjamiento al 10% de un agente gelificador según el ejemplo 4 en etilglicolacetato se diluyen con 650 partes en peso de una mezcla de disolventes de etilglicolacetato, butilacetato, xileno en proporción 3:1:2. A continuación se agregan en la secuencia mencionada a continuación;
5. 1) 50 partes en peso de p-toluilsulfonilisocianato
  10. 2) 240 partes en peso de un poliéter según el ejemplo 1
  - 3) 620 partes en peso de una solución al 67% de un poliisocianatos según el ejemplo 1
  - 4) 50 partes en peso de una solución al 10% de acetobutirato de celulosa en etilglicolacetato
  15. 5) 5600 partes en peso de polvo de cinc superfino.

La imprimación de polvo de cinc obtenida es estable al amacenamiento. Muestra una buena solidez debajo del agua y una estabilidad al calor y se puede soldar.

Ejemplo 6

20. Una suspensión de 90 partes en peso de dióxido de titanio (rutilo) 100 partes en peso de Blanc fixe, 500 partes en peso de creta, 50 partes en peso de un agente de gelificación según el ejemplo 4 y 25 partes en peso de un alquilsulfónato de una mezcla de fenol/cresol
25. en 150 partes en peso de una mezcla de disolventes de etilglicolacetato, butilacetato, xileno en proporción 3:1:2 se mezcla con 50 partes en peso de p-toluilsulfonilisocianato. Después de reposar durante 12 horas se introduce y agitan 40 partes en peso de aceite de ricino
30. y 60 partes en peso de un poliéter de propilenglicol-1,2





ántraceno (superior a 270°C) 10-32% en peso  
residuo de alquitrán 52-62% en peso  
67°C Ep

Ejemplo 8

5. 600 partes en peso de una solución de alquitran según el ejemplo 7 se mezclan con 18 partes en peso de p-toluilsulfonilisocianato. La combinación con agua se efectúa bajo formación de espuma en el plazo de pocos minutos. Durante esto no aumenta la viscosidad del alquitrán.
- 10.

La solución de alquitrán secada se diluye con 310 partes en peso de un trimetilolpropano propoxilado (índice OH 379). Después de mezclar con 310 partes en peso de difenilmetandiisocianato técnico se realiza el endurecimiento sin formación de burbujas.

15.

Ejemplo 9

- Una mezcla de 48,5 partes en peso de una solución de alquitrán según el ejemplo 7 y 1,5 partes en peso de p-toluilsulfonilisocianato se mezcla, después de dejar reposar durante 9 días, con 0,5 partes en peso de trietanolamina y 1,4 partes en peso de trietilenglicol mediante una agitación cuidadosa. Se introduce y agita un aducto de toluilendiisocianato y un politioéter de 70 partes en peso de tiodiglicol y 30 partes en peso de hexandiol con un contenido de isocianato de aproximadamente 4%. La masa formada se puede emplear para la fabricación de masas de relleno de grietas y endurece aquí sin formar burbujas. El endurecimiento mismo se realiza con un retardo de tiempo.

25.

Ejemplo 10

30.



- 50 partes en peso de una solución de alquitrán según el ejemplo 7; 25 partes en peso de óxido férrico rojo, 15 partes en peso de talco, 10 partes en peso de solventnafta y 4 partes en peso de p-toluilsulfoniliso-
5. cianato se mezclan entre si. Después de reposar durante unos 3 días se introducen y agitan 36 partes en peso de una solución al 75% de un poliftalato ramificado , glicerina y una mezcla de ácido graso sintético (índice OH 155) en xileno y 1 parte en peso de una solución al
10. 50% de un copolímero de baja viscosidad según el ejemplo 3 en tolueno. La mezcla que se forma se trata en el molino de embudo. Este frote o tratamiento se puede realizar según el procedimiento de dos componentes. Para ello se mezcla, poco antes de la elaboración, con 31
15. partes en peso de una solución al 75% de un poliisocianatos según el ejemplo 6. La laca obtenida tiene un tiempo de residencia en un recipiente de 6 horas. Sin el empleo del p-toluilsulfonilisocianato el tiempo de residencia en el recipiente asciende solo a 2-2 1/2 horas.
20. El tiempo de secado de las lacas con o sin el deshidratante según la presente invención es igual y asciende a 1 1/4 de hora para quedar libre de aglutinación y de 3 horas hasta ser resistente a la presión.

Ejemplo 11

25. 100 partes en peso de resina de cumarona-indeno y 100 partes en peso de dióxido de titanio (rutilo) se molturan en el molino de embudo y seguidamente se mezcla con 10 partes en peso de p- toluilsulfonilisocianato. Después de deja reposar un día se introducen y agitan
30. 60 partes en peso de un propoxitrimetilolpropano



según el ejemplo 8. La mezcla libre de disolvente, que se forma, se puede seguir elaborando según el procedimiento de dos componentes. Por ejemplo se pueden introducir y agitar 60 partes en peso de difenilmetantiisocianato técnico. No se observa ninguna formación de espuma. La masa obtenida tiene después de 7 1/2 horas una superficie seca no aglutinante y se ha endurecido después de 3 días.

5. Sin el empleo del p-toluilsulfonilisocianato se presenta una fuerte formación de espuma..

Ejemplo 12

10. 100 partes en peso de un propoxitrimetilolpropano según el ejemplo 8 se mezclan con 5 partes en peso de p-toluilsulfonilisocianato. Se presenta una fuerte reacción ya al mezclar. Los precipitados que eventualmente se presenten se disuelven a 80°C en pocos minutos y para lo cual se precisan algunos días a 20°C. Después de enfriar se agregan 100 partes en peso de difenilmetan

15. diisocianato técnico. La masa obtenida se vierte en un molde. Está espesa en el plazo de dos horas. Después de 20. 3 días muestra una superficie pegajosa libre de burbujas. Sin el p-toluilsulfonilisocianato muestra la masa, después de un almacenamiento de 3 días, una fuerte formación de espuma.

25. Ejemplo 13

30. 10 partes en peso de p-toluilsulfonilisocianato y 100 partes en peso de dióxido de titanio (rutilo) se mezclan y después de reposar un día se reúne con 100 partes en peso de un propoxitrimetilolpropano según el ejemplo 8 y se molió en el molino de embudo. La mezcla



5. libre de disolvente obtenida se elabora según el procedimiento de 2 componentes. Seguidamente se introducen y agitan 100 partes en peso de difenilmetandiisocianato técnico. La mezcla obtenida se vierte en un molde y después de 60 hasta 80 minutos esta espesa. Después de un día ha terminado el endurecimiento sin haberse formado espuma.

En ausencia del p-toluilsulfonilisocianato se presenta una formación muy fuerte de espuma.

10. Ejemplo 14

15. 140 partes en peso de óxido férrico rojo se molturan en una solución de 100 partes en peso de un poliéster o un poliéter, según el ejemplo 1, en 30 partes en peso de metoxibutilacetato y 75 partes en peso de una mezcla de etilglicolacetato, butilacetato y xileno en proporción 3:1:2 en el molino de embudo. A continuación se introducen 244 partes en peso de una mezcla de la solución a 67% de un poliisocianato según el ejemplo 1 con p-toluilsulfonilisocianato en proporción 50:3 y se agita. Seguidamente se agregan 20 partes en peso de una solución al 20% de un copolímero según el ejemplo 1, y 4 partes en peso de una solución al 10% de un copolímero de pequeña viscosidad según el ejemplo 3. Se obtiene una laca de un solo componente deshidratadora que, después de almacenar durante 42 días, no muestra ninguna variación en la viscosidad.

25. Ejemplo 15

30. Una mezcla de 380 partes en peso de dióxido de titanio (rutilo), 500 partes en peso de una mezcla de disolvente de etilglicolacetato/xileno (1:2), 100



- partes en peso de un poliéster ramificado de trimetilolpropano, ácido adípico y ácido ftálico (contenido en hidroxilo, 8,8%), 100 partes en peso de un poliéster ramificado de trimetilolpropano, butilenglicol y ácido adípico (contenido en hidroxilo 6,5%), 200 partes en peso de un poliéster ramificado de glicerina, ácido ftálico y mezcla de ácido graso sintético (contenido en hidroxilo 5%), 400 partes en peso de una solución al 20% de un copolímero según el ejemplo 1 en metilisobutilcetona/etilglicolacetato/xileno 1:1:1, 7 partes en peso de una solución al 10% de un copolímero de baja viscosidad según el ejemplo 3 en etilglicolacetato/xileno 1:1 y 70 partes en peso de una suspensión al 10% de un agente gelificador según el ejemplo 4 se molturan en el molino de embudo, El producto obtenido se puede elaborar según el procedimiento de dos componentes. Este producto se mezcla con cantidades cada vez mayores de p-toluilsulfonilisocianato y a continuación con una solución al 67% de un poliisocianatos según el ejemplo 1. La comprobación del tiempo de residencia muestra los siguientes resultados:

Cantidades adicionadas en p-toluilsulfonilisocianato calculado sobre la totalidad de la laca.

	Cantidades adicionadas en p-toluilsulfonilisocianato calculado sobre la totalidad de la laca.	tiempo de residencia.
25.	0%	2 dias
	3%	2 dias
	6%	3 dias
	9%	4 dias

N O T A

30. 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. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el número F 48.060 IVc/39 b de 30 de diciembre de 1965, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por veintê años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LIGAR EL AGUA EN MASAS DE POLIURETANO", caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para ligar el agua en masas de poliuretano, caracterizado porque a las masas de poliuretano en forma líquida ó de pastas, con ó sin disolventes, claras ó pigmentadas, a base de poliisocianatos y compuestos polihidroxílicos se les incorporan sulfonilisocianatos, en cantidades hasta ligeramente superiores a las estequiométricamente calculadas.

2.- "Procedimiento para ligar el agua en masas de poliuretano", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 29 DIC 1966

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET  
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz