

Span 3328



348556

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE REVESTIMIENTOS DE POLIURETANO A BASE DE COMPUESTOS PROVISTOS DE GRUPOS HIDROXILICOS Y DE POLIISOCIANATOS", a favor de la firma HENKEL & CIE., GmbH., residente en DUSSELDORF-HOLTHAUSEN (Alemania), Henkelstr, 67.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento es un procedimiento para preparar revestimientos de poliuretano a base de compuestos con grupos hidroxílicos y de poliisocianatos, con el que se obtienen revestimientos resistentes a los productos químicos y de buenas propiedades mecánicas.

5.

Conocido es el empleo, como pinturas protectoras para los más diversos materiales, de barnices a base de isocianatos polivalentes y de poliésteres provistos de grupos hidro-



xílicos, preparados por esterificación de ácidos dicarboxílicos con alcoholes bivalentes y trivalentes. Sin embargo, las pinturas así preparadas son deficientes en la resistencia a los productos químicos.

5. Se conoce además la elaboración de éteres poliglicólicos con isocianatos polivalentes para formar productos endurecientes, que también pueden emplearse como barniz. Pero estos agentes de revestimiento son igualmente atacables por las soluciones acuosas de productos químicos.
10. Se conocía asimismo la obtención de barnices estables a la temperatura ambiente a partir del producto de reacción de un poliisocianato orgánico con un alcohol monovalente alifático, cicloalifático o aralifático y una poliamida. Pero un barniz de este tipo no constituye ningún agente de revestimiento de reticulación espontánea y que se endurezca en frío. Se ha conocido además la preparación de barnices que se secan al aire, a base de diisocianatos y de monoalcoholes insaturados. Estos barnices, sin embargo, deben endurecerse con adición de determinados compuestos organometálicos. En los dos casos antes mencionados no se utiliza en particular ningún compuesto provisto de varios grupos hidroxílicos. Por último, se conocen agentes de revestimiento que, junto a poliisocianatos, contienen alcoholes de cadena relativamente corta, como el butandiol o también el decametilenglicol. Las composiciones de barniz de este tipo dan revestimientos que sólo se endurecen con lentitud a la temperatura ambiente, dejan bastan-
- 15.
- 20.
- 25.



te que desear en su estructura y en consecuencia deben endurecerse a temperaturas elevadas.

- El invento que aquí se expone se ciñe al problema de crear revestimientos de poliuretano a base de compuestos con grupos hidroxílicos y de poliisocianatos, los cuales presentan gran capacidad de resistencia química y mecánica y constan de componentes que, para una duración de uso suficiente para la elaboración, reaccionan y se endurecen en breve tiempo y en grado satisfactorio ya a la temperatura ambiente.
- 5.
- 10.

- Este problema se resuelve empleando como componente provisto de grupos hidroxílicos aductos de fenol-éster que contienen a lo menos dos radicales hidrocarburos de cadena lineal o ramificada, con 10 a 48 átomos de carbono, y/o productos de la reacción de estos aductos de fenol-éster con óxido de etileno u óxido de propileno.
- 15.

- Dichos aductos de fenol-éster, o respectivamente sus productos de reacción con óxido de etileno u óxido de propileno, se utilizan de preferencia como único componente provisto de grupos hidroxílicos. En ocasiones pueden emplearse también al mismo tiempo otras materias conocidas provistas de grupos hidroxílicos y aptas para la preparación de revestimientos de poliuretano.
- 20.

- Los aductos de fenol-éster utilizados como componente provisto de grupos hidroxílicos pueden prepararse ventajosamente por reacción de fenoles, o derivados de fenol, con ésteres que tengan a lo menos dos radicales hidrocarburo-
- 25.



ros de cadena líneal o ramificada, con 10 a 48 átomos de carbono y uno o más enlaces dobles, en presencia de silicatos ácidos de aluminio, con catalizadores, y a temperatura de 100 a 250° C. En calidad de catalizadores son

5. aptos para ello, en particular, los silicatos de aluminio activados con ácidos minerales y que tienen un pH de 3 a 5, los cuales se utilizan en cantidad de 1 a 15 % en peso respecto a la mezcla reaccional. Hay que señalar aquí que en el caso de existir varios enlaces dobles en una cadena
10. líneal de hidrocarburo, sólo se adiciona a esta cadena 1 mol de fenol, aún con un exceso del fenol. Con productos de cadena ramificada, como es el caso, por ejemplo, de los radicales hidrocarburos del éster que cabe atribuir como componente alcohólico del éster a los alcoholes de Guerbet, puede adicionarse a cada cadena individual 1 mol de fenol,
15. siempre que las cadenas ramificadas contengan enlaces dobles.
Como fenoles o derivados de fenol aptos para la preparación de los compuestos de adición, cabe citar a título de ejemplos, además del propio fenol, los fenoles polivalentes como la pirocatequina, el pirogalol o la hidroquinona,
20. los fenoles substituidos en el núcleo aromático, como los fenoles alquílicos (por ejemplo, cresoles y xilenoles), los fenoles halogenados y los productos con varios núcleos aromáticos (como, por ejemplo, el bisfenol A). También entran
25. en cuenta los fenoles derivados de compuestos aromáticos polinucleares, como los naftoles o sus derivados. Como se comprende, sólo son aptos los fenoles o derivados de fenol subs-



tituidos que, a causa de la existencia de un átomo, a lo menos, de hidrógeno reemplazable, son alquilables en el núcleo.

- En los ésteres empleados para la preparación de
5. los aductos de fenol-éster pueden estar insaturados el componente alcohólico o el componente de ácido, o también ambos. Al mismo tiempo, para el caso de que el componente de ácido consta de ácidos carboxílicos insaturados de peso molecular elevado, con 10 a 24 átomos de carbono, el compo-
10. nente alcohólico puede consistir en alcoholes polivalentes saturados o insaturados, o respectivamente alcoholes monovalentes insaturados de peso molecular elevado, con 10 a 48 átomos de carbono. Para el caso de que el componente alcohólico conste de alcoholes insaturados de peso molecu-
15. lar elevado con 10 a 48 átomos de carbono, el componente de ácido puede estar formado por ácidos carboxílicos polivalentes saturados o insaturados, o respectivamente ácidos carboxílicos monovalentes insaturados de peso molecular elevado, con 10 a 24 átomos de carbono.
20. En calidad de componentes alcohólicos entran en cuenta, por ejemplo:
- el etilenglicol,
el 1,2-propandiol,
el 1,3-propandiol,
25. el 1,4-butandiol,
el 1,5-pentandiol,
el 1,6-hexandiol,



- la glicerina,
- el butantriol-(1,2,3),
- el trimetilolpropano,
- la eritrita,
- 5. la pentaeritrita,
- la xilita,
- la manita,
- la sorbita,
- el eritrol,
- 10. el hexen-(3)-diol-(2,5),
- el buten-(2)-triol-(1,2,4),
- el ciclohexandirol-(1,4),
- el o-xililenglicol,
- y respectivamente,
- 15. el decenol,
- el dodecenol,
- el hexadecenol,
- el octadecenol (alcohol oleífico),
- el octadecadien-(9,12)-ol-(1) (alcohol lino-
- 20. leífico),
- el octadecatrien-(9,12,15)-ol-(1) (alcohol lino-
- noleífico)
- o sus isómeros. En particular, pueden emplearse los alco-
- les grasos insaturados que tienen enlaces dobles conjuga-
- 25. dos. Particular importancia adquieren en tal caso los alco-
- holes grasos insaturados que pueden obtenerse, tanto en
- forma pura como en mezcla, de las ceras naturales o de los



- ácidos grasos insaturados de los aceites y las grasas naturales. Otros alcoholes insaturados apropiados son los alcoholes de Guerbet procedentes de alcoholes grasos monoin-saturados o poliinsaturados o de mezclas de estos alcoholes grasos, y en particular, a su vez, los que se preparan por la reacción de Guerbet a partir de los alcoholes insatura-dos obtenidos de las ceras naturales o de los ácidos grasos insaturados de los aceites y las grasas naturales. Además de ellos, pueden emplearse también como componente alcohóli-co insaturado de los ésteres que sirven para la preparación de los aductos de fenol-éster los productos de etoxilación, o respectivamente los productos de propoxilación, de los al-coholes grasos citados antes.
- 5.
- 10.
- En calidad de componente de ácido entran en cuenta,
15. por ejemplo:
- el ácido oxálico,
 - el ácido malónico,
 - el ácido succínico,
 - el ácido glutárico,
 - 20. el ácido adípico,
 - el ácido sebácico,
 - los ácidos grasos dimerizados,
 - el ácido maleico,
 - el ácido citracónico,
 - 25. el ácido aconítico,
 - el ácido ciclohexandicarboxílico-(1,4),
 - el ácido canfónico,



- 5. el ácido hexahidroftálico,
el ácido ftálico,
el ácido tereftálico,
el ácido trimelítico,
el ácido trimesínico,
el ácido piromelítico,

o respectivamente

- 10. el ácido undecilénico,
el ácido oleico,
el ácido elaídico,
el ácido erúcico,
el ácido brasidínico,
los ácidos de grasa de sebo,
el ácido linólico,
15. el ácido eleosteárico y
el ácido linolénico.

Particular importancia corresponde aquí a los ácidos grasos isaturados que pueden obtenerse, tanto en forma pura como en mezcla, a partir de ceras o aceites y grasas naturales,

- 20. Como ésteres aptos para la preparación de aductos de fenol-éster cabe citar a título de ejemplos:

- 25. el éster de ácido etilenglicol-diólico,
el éster de ácido 1,2-propilenglicol-diundecilénico,
el éster de ácido hexametilenglicol-dilinólico,
el trioleato detrimetilolpropano,
el tetraoleato de pentaeritrita,
el éster de ácido o-xililenglicol-diólico,



- el éster dioleílico de ácido oxálico,
- el éster dilinolenílico de ácido succínico,
- el éster dilinoléico de ácido adípico,
- el éster dioleílico de ácido maleico,
- 5. el oleato de oleílo,
- el éster dioleílico de ácido canfónico,
- el éster dioleílico de ácido hexahidroftálico,
- el éster dioleílico de ácido ftálico y
- el éster dilinolenílico de ácido trimesínico.
- 10. Particular importancia corresponde, sin embargo, a las ce-
ras, grasas y aceites de origen natural que tienen a lo me-
nos dos radicales de hidrocarburo de cadena larga provistos
de uno o más enlaces dobles; como, por ejemplo:
 - el aceite de espermaceti,
 - 15. el aceite de colza,
 - el aceite de girasol,
 - el aceite de soja,
 - el aceite de adormidera,
 - el aceite de semilla de algodón,
 - 20. el aceite de semilla de té,
 - el aceite de talol,
 - el aceite de linaza,
 - el aceite de ricino,
 - el aceite de madera,
- 25. y asimismo sus productos de transformación, como por ejemplo
el aceite ricinénico y las porciones líquidas de las grasas
sólidas, como por ejemplo el sebo.



- En muchos casos es ventajoso utilizar, en lugar de los aductos de fenol-éster, los productos de la reacción de estos compuestos con óxido de etileno u óxido de propileno. Con ello se puede variar en cierta extensión la flexibilidad de los revestimientos y al mismo tiempo se produce un aumento de la resistencia a los productos químicos. Se comportan muy favorablemente los productos de reacción de los aductos de fenol-éster con 1 a 6 moles de óxido de propileno. Si se emplean productos con mayor contenido de óxido de alquileno, la resistencia a los productos químicos puede retroceder. La etoxilación, o respectivamente propoxilación, de los aductos de fenol-éster puede efectuarse de la manera usual. Todos los productos citados antes que cabe emplear como componente provisto de grupos hidroxílicos deben estar lo más exentos que sea posible de material de partida o porciones monofuncionales sin reaccionar, ya que estas porciones tienen acción rompedora de las cadenas y perjudican la estructuración de uretanos de peso molecular elevado.
5. Para la preparación de los aductos de fenol-éster puede procederse también haciendo reaccionar primeramente alcoholes de cadena líneal o ramificada provisto de 10 a 48 átomos de carbono y con uno o varios enlaces dobles, o respectivamente los productos de alcoxilación de estos alcoholes, con fenol o con un derivado de fenol y esterificando con ácidos dicarboxílicos o policarboxílicos correspondientes las productos de reacción obtenidos. De manera semejan-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



- te pueden también adicionarse primeramente a ácidos grasos de cadena larga con 10 a 24 átomos de carbono y provistos de uno o más enlaces dobles fenol o derivados de fenol y a continuación esterificarse con los alcoholes polivalentes correspondientes el producto de adición obtenido. Se llega así en esencia a los mismos aductos de fenol-éster que en la adición, descrita antes, de fenol o un derivado de fenol al éster correspondiente. Existe además la posibilidad de hacer que los productos de adición de fenol o derivados de fenol a los alcoholes insaturados reaccionen primeramente con óxido de etileno u óxido de propileno y proceder luego a esterificar con ácidos carboxílicos polivalentes los productos de alcoxilación obtenidos.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

En calidad de componente de poliisocianato son aptos los diisocianatos o poliisocianatos alifáticos o aromáticos corrientes en la técnica; como, por ejemplo:

- el diisocianato de hexametileno,
- el diisocianato de toluileno,
- el diisocianato de p,p'-difenilo,
- el diisocianato de p,p'-difenilmetano,
- el diisocianato de p-fenileno,
- el triisocianato de p,p',p"-trifenilmetano

y sus aductos, provistos de varios grupos libres de isocianato, a alcoholes polivalentes de peso molecular bajo, como por ejemplo el producto de adición de diisocianato de toluileno a trimetilolpropano en la proporción molecular de 3 : 1.

Para preparar los revestimientos de poliuretano de es-



- te invento, se disuelven los componentes en disolventes inertes apropiados, como por ejemplo acetato de etilo, diacetato de etilenglicol, benceno, tolueno, xileno, cloruro de metileno, dioxano, etc., y se mezcla la solución con la cantidad correspondiente de poliisocianato. Según la finalidad de empleo de los revestimientos y la naturaleza de los componentes, se emplean cantidades estequiométricas o un pequeño exceso, o aún defecto, de poliisocianato. Cuando se utilizan productos de adición de óxido de etileno u óxido de propileno es recomendable un exceso de poliisocianato, y en tal caso la relación de grupos de isocianato a grupos de hidroxilo debe oscilar entre 1,0 y 4,0.
- 5.
 - 10.

- Una posibilidad de aumentar la reticulación y con ello reforzar la resistencia a los productos químicos consiste además en el empleo simultáneo de pequeñas porciones de compuestos polihidroxílicos de peso molecular bajo. Los resultados más favorables se lograron con una adición de 0,5 a 1,5 % en peso de trimetilolpropano respecto al total de la preparación. La rapidez del endurecimiento, así como las propiedades de las películas, pueden modificarse además con la introducción de catalizadores. En este aspecto, han demostrado buena aptitud como aceleradores las aminas terciarias y sus sales, como por ejemplo la trietilamina, que pueden emplearse en cantidad de 0,001 a 0,1 % en peso, respecto al total de la preparación, según la naturaleza del compuesto provisto de grupos hidroxílicos que se emplea como componente de la reacción y según las exigencias que se planteen
- 15.
 - 20.
 - 25.



- a los revestimientos. Las mezclas obtenibles según este invento de compuesto provisto de grupos hidroxílicos, poliisocianato, disolvente y, en ocasiones, compuesto polihidroxílico de peso molecular bajo y catalizador, son compatibles con
5. los pigmentos, como por ejemplo el cromato de zinc, el dióxido de titanio, el talco, etc., y pueden aplicarse de la manera ordinaria, por rociadura, extensión o inmersión, a las superficies secas que se han de revestir. Según la elección del componente de poliisocianato y de los otros complementos,
10. se endurecen a la temperatura ambiente hasta sequedad de polvo. Las capas de barniz obtienen su dureza definitiva en unos tres a cinco días. Como se comprende, el endurecimiento puede efectuarse, si se quiere, a temperatura elevada, en tiempo correspondientemente más breve.
15. La preparación de los aductos de fenol-éster empleados en los ejemplos que siguen se realizó de la manera que a continuación se describe: Los componentes de la reacción, en las cantidades, o respectivamente las proporciones molares, que se indican en la tabla I expuesta más adelante, se depositaron en un matraz provisto de agitador, termómetro y refrigerador de reflujo. En calidad de catalizador se empleó una tierra decolorante corriente en el comercio, la Tonsil^(R) L 80 (pH 3,8), de la firma Südchemie, de Munich, que previamente se había secado durante unas tres horas a 120° C. La
20. mezcla reaccional se calentó en atmósfera de nitrógeno y con agitación enérgica a la temperatura indicada y al cabo de 4
25. horas se enfrió hasta 100° C. A esta temperatura se la fil-



- tró por succión para separar el catalizador. A continuación se destilaron a 0,01 Torr y hasta una temperatura de 190° C los componentes de la reacción no reaccionados. El producto de adición formó el residuo. Los datos del rendimiento se refieren a 1 mol de fenol no reaccionado por cadena de hidrocarburo insaturada, y un rendimiento del 100 % significa que por cada cadena de hidrocarburo insaturada, que puede ser también fragmento de una estructura eslabonal ramificada, está adicionado 1 mol de fenol.
- 5.
10. Para la preparación de los compuestos de la adición de óxido de etileno u óxido de propileno, se trató a 100° C el aducto de fenol-éster obtenido según las indicaciones de preparación anteriores con una cantidad tal, en cada caso, de solución metanólica al 30 % de metilato sódico que correspondiera al aducto de fenol-éster 0,2 % en peso de sodio. En autoclave, a 60° C y en vacío, se eliminó el metanol de la solución caliente y límpida y luego se calentó ésta, en atmósfera de nitrógeno, a la temperatura de reacción que se indica en la tabla II. El óxido de alquileno se adicionó en las proporciones molares que se indican y con presión hasta 6 atmósferas aproximadamente. El producto de la alcoxilación se neutralizó con ácido fórmico concentrado y se filtró por succión en caliente para separarlo del formiato sódico precipitado.
- 15.
- 20.
25. Sobre la preparación de los aductos de fenol-éster que se han de utilizar conforme al invento no se reclama en esta solicitud ninguna protección.



- Como materiales de partida para los revestimientos de poliuretano se prepararon los aductos de fenol-éster que se reseñan más adelante. Con "oleato de oleílo" se designa un producto técnico de esterificación de alcohol oleílico y ácido oleico. Por "sojaocenol" se entiende aquí una mezcla técnica de alcoholes de C_{18} , predominantemente insaturados, obtenida por hidrogenación de éster metílico de ácido de grasa de soja con mantenimiento de los enlaces dobles.
5. Los aductos de fenol-éster que se reseñan en las tablas I y II se disolvieron en éster etílico de ácido acético, anhidro, eventualmente con adición de trimetilolpropano corriente en el comercio (índice de hidroxilo, 1219) y/o trietilamina. Las soluciones se trataron con la cantidad correspondiente al contenido de hidroxilo, o un exceso, de una solución al 75 %, corriente en el comercio, del producto de adición de diisocianato de toluileno a trimetilolpropano (relación molar, 3 : 1) (Desmodur L 75^(R)), solución que en la tabla se designa por brevedad como "solución de isocianato", de tal modo que resultaran soluciones de barniz al 50 % aproximadamente. Estas soluciones se dejaron reposar a la temperatura del ambiente durante 1 y 1/2 horas más o menos y luego, vertiéndolas sobre una placa de vidrio, se hicieron con ellas películas límpidas. Estas películas se envejecieron luego durante un día a la temperatura del ambiente, se desprendieron de la placa de vidrio y se guardaron 3 días más a 50° C. Las películas resultaron en todo caso elásticas, límpidas y duras. Su resistencia a los productos químicos se ensayó colgando las tiras de pelí-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



cula en agua, en solución de sosa cáustica al 20 % y en ácido clorhídrico al 20 %, a temperatura de 100° C.

- Para comparación, se ensayaron películas preparadas según las indicaciones anteriores, pero en las que, en lugar de los aductos de fenol-éster conformes al invento o respectivamente sus productos de alcoxilación, se emplearon poliésteres corrientes en el comercio, a base de ácido adípico, ácido ftálico y alcohol trivalente con un índice de hidroxilo de 298 (Desmophen 800^(R)) y a base de ácido adípico, alcohol bivalente y trivalente y butilenglicol con un índice de hidroxilo de 220 (Desmophen 1100^(R)).

- Las propiedades mecánicas, como resistencia a la tracción, resistencia al entallado, dilatación y desgaste por frote, fueron buenas para todas las películas límpidas y no se diferencian gran cosa. La resistencia de las diversas películas a los distintos productos químicos puede verse en la tabla III que aparece más adelante. En ella, las letras empleadas para la clasificación tienen el significado siguiente:

20. U = sin variación
 F = se obscurece
 W = se empaña de blanco
 Z = se descompone
 + = inicio
25. ++ = moderadamente
 +++ = intensamente
 ++++ = muy intensamente



TABLA I

| Nº | Productos de partida | Propor- ción mo- lar | % en peso de tierra decoloran- te ácida | Temperatura de reacción en ° C | Índice de hixi- droxi- lo | (Rendi- miento) |
|----|---|----------------------------|--|--------------------------------------|------------------------------------|--------------------|
| 1 | fenol (85 g) éster de ácido dietilenglicol-diólico (95 g) | 6:1 | 10 | 180 | 116 | (95%) |
| 2 | fenol (85 g) éster de ácido 1,2-propilenglicol-diólico (91 g) | 6:1 | 10 | 180 | 132 | (98%) |
| 3 | fenol (85 g) aceite de espermaceti (88 g) | 6:1 | 10 | 185 | 126 | (92%) |
| 4 | fenol (28,2kg) oleato de oleilo (26,6 g) | 6:1 | 5 | 166 | 140 | (100%) |
| 5 | fenol (850 g) aceite de girasol (880 g) | 9:1 | 5 | 180 | 103 | (93%) |
| 6 | fenol (170 g) aceite de colza (176 g) | 9:1 | 10 | 180 | 93 | (75%) |
| 7 | fenol (100 g) sojaoceno El producto de adición se alcoxiló según la tabla II y a continuación se esterificó. | 3:1 | 10 | 164 | 273 | (92%) |
| 8 | fenol (423 g) alcohol undecilénico (255 g) El producto de adición se esterificó con ácido sebásico para convertirlo en el diéster de ácido sebácico, de índice de hidroxilo 113 e índice de acidez 8,1 | 3:1 | 10 | 160 | 307 | (78%) |
| 9 | fenol (35 g) dimeroceno El producto de adición se esterificó con ácido succínico para convertirlo en el diéster de ácido succínico, de índice de hidroxilo 132 e índice de acidez 2,5 | 3:1 | 10 | 175 | 171 | (73%) |
| 9a | fenol (100 g) sojaoceno El producto de adición se esterificó con ácido adípico para convertirlo en el diéster de ácido adípico, de índice de hidroxilo 122 e índice de acidez 0,6 | 3:1 | 10 | 164 | 273 | (92%) |



Los productos de adición de fenol reseñados en la tabla I anterior se hicieron reaccionar, según las indicaciones de la tabla II que sigue, con óxido de etileno u óxido de propileno.

TABLA II

| Nº | Aducto | Oxido de etileno (AO) u oxido de propileno | Propor- ción molar | Condi- ciones de reacción | Indice de hidroxilo | |
|----|---|--|--------------------|---------------------------|----------------------|-----|
| | | | | Tiempo en ho- ras | Tempe- ratura en ° C | |
| 10 | Aducto nº 1, Tabla I | AO | 1:3 | 2½ | 148 | 74 |
| 11 | Aducto nº 2, Tabla I | PO | 1:2 | 4 | 150 | 111 |
| 12 | Aducto nº 4, Tabla I | PO | 1:6 | 5 | 148 | 105 |
| 13 | Aducto nº 4, Tabla I | PO | 1:12 | 10 | 148 | 91 |
| 14 | Aducto nº 5, Tabla I | PO | 1:3 | 5½ | 140 | 110 |
| 15 | Aducto nº 5, Tabla I | PO | 1:10 | 3½ | 140 | 96 |
| 16 | Aducto nº 6, Tabla I | AO | 1:3 | 4½ | 140 | 75 |
| 17 | Aducto nº 6, Tabla I | PO | 1:3 | 2½ | 135 | 83 |
| 18 | Aducto nº 7, Tabla I El producto de propoxilación obtenido se hizo reaccionar a continuación con ácido adípico para convertirlo en el correspondiente éster con índice de hidroxilo 112 e índice de acidez 6,3 | PO | 1:1 | 5½ | 139 | 223 |
| 19 | Aducto nº 7, Tabla I El producto de propoxilación obtenido se hizo reaccionar a continuación con ácido adípico para convertirlo en el correspondiente éster con índice de hidroxilo 52 e índice de acidez 7,3 | PO | 1:10 | 8 | 145 | 112 |
| 20 | Aducto de éster sebásico nº 8, Tabla I | PO | 1:3 | 5 | 145 | 158 |
| 21 | Aducto de éster succínico nº 9, Tabla I | PO | 1:3 | 2 | 145 | 140 |
| 22 | Aducto de éster adípico nº 9, Tabla I | PO | 1:5 | 4 | 140 | 158 |

-19- 13is



TABLA III

Ejemplos

| Composición de barniz | NCO:OH | Tiempo de curado | Resistencia | h | h | h | h |
|--|--------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------|
| | | | | 1 | 3 | 5 | 5 |
| 5. 1 5 g de Desmophen 800 (R) | | | H ₂ O | U | U | U | U |
| 10 g de solución de isocianato | 1,3:1 | 2 días | NaOH al 20% | W ⁺⁺⁺⁺ | W ⁺⁺⁺⁺ | Z ⁺⁺ | |
| 9 g de éster acético | | | HCl al 20% | F ⁺ | F ⁺ | F ⁺ | |
| 2 5 g de Desmophen 1100 (R) | | | H ₂ O | U | W ⁺ | W ⁺ | W |
| 7,5 g de solución de isocianato | 1,3:1 | 2 días | NaOH al 20% | W ⁺⁺⁺⁺ | W ⁺⁺⁺⁺ | Z ⁺⁺ | |
| 9 g de éster acético | | | HCl al 20% | F ⁺ | F ⁺ | F ⁺ | |
| 3 2,5 g de aducto nº 4, tabla I | | | H ₂ O | U | U | U | U |
| 4 g de solución de isocianato | 2,2:1 | 8 horas | NaOH al 20% | W ⁺⁺⁺⁺ | W ⁺⁺⁺⁺ | Z ⁺⁺ | |
| 15. 0,13 g de trimetiloopropano | | | | | | | |
| 1 g de solución al 1% de trietilamina en éster acético (0,09% en peso) | | | HCl al 20% | U | U | F ⁺ | F ⁺ |
| 3,5 g de éster acético | | | | | | | |
| 4 2,5 g de aducto nº 5, tabla I | | | H ₂ O | U | U | U | U |
| 3 g de solución de isocianato | | | | | | | |
| 1 g de solución al 1% de trietilamina (0,1% en peso) | 2,2:1 | 4 días | NaOH al 20% | W ⁺⁺⁺⁺ | W ⁺⁺⁺⁺ | Z ⁺⁺ | |
| 3,5 g de éster acético | | | HCl al 20% | U | U | F ⁺ | F ⁺ |
| 5 2,5 g de aducto nº 10, tabla II | | | H ₂ O | U | U | U | U |
| 3 g de solución de isocianato | 3,1:1 | 5 días | NaOH al 20% | W ⁺⁺⁺⁺ | W ⁺⁺⁺⁺ | W ⁺⁺⁺⁺ | |
| 4,5 g de éster acético | | | HCl al 20% | F ⁺ | F ⁺ | F ⁺ | F ⁺ |

TABLA III

Ejemplos

| | Composición de barniz | NCO:OH | Tiempo de curado | Resistencia |
|-----|--|--------|------------------|------------------|
| 5. | 1 5 g de Desmophen 800 ^(R) | | | H ₂ O |
| | 10 g de solución de isocianato | 1,3:1 | 2 días | NaOH al 2% |
| | 9 g de éster acético | | | HCl al 20% |
| 10. | 2 5 g de Desmophen 1100 ^(R) | | | H ₂ O |
| | 7,5 g de solución de isocianato | 1,3:1 | 2 días | NaOH al 2% |
| | 9 g de éster acético | | | HCl al 20% |
| 15. | 3 2,5 g de aducto nº 4, tabla I | | | H ₂ O |
| | 4 g de solución de isocianato | 2,2:1 | 8 horas | NaOH al 2% |
| | 0,13 g de trimetilolpropano (al 1,2% en peso) | | | |
| | 1 g de solución al 1% de trietilamina en éster acético (0,09% en peso) | | | HCl al 20% |
| | 3,5 g de éster acético | | | |
| 20. | 4 2,5 g de aducto nº 5, tabla I | | | H ₂ O |
| | 3 g de solución de isocianato | | | |
| | 1 g de solución al 1% de trietilamina (0,1% en peso) | 2,2:1 | 4 días | NaOH al 2% |
| | 3,5 g de éster acético | | | HCl al 20% |
| 25. | 5 2,5 g de aducto nº 10, tabla II | | | H ₂ O |
| | 3 g de solución de isocianato | 3,1:1 | 5 días | NaOH al 2% |
| | 4,5 g de éster acético | | | HCl al 20% |



- 20 - Bi

TABLA III (Continuación)

| | Composición de barniz | NCO:OH | Tiempo de curisol | Resistencia | 5' | 15' | 30' | h 1 | h 3 | h 5 |
|-----|---|--------|-------------------|------------------|-----------------|------------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|
| 6 | 2,5 g de aducto nº 11, tabla II | | | H ₂ O | U | U | U | U | U | U |
| | 2,2 g de solución de isocianato | | | | | | | | | |
| 5. | 1 g de solución al 0,01% de trietilamina (0,001% en peso) | 1,5:1 | > 3 días | NaOH al 20% | U | W ⁺⁺ | W ⁺⁺⁺⁺ | | | |
| | 3,5 g de éster acético | | | HCl al 20% | F ⁺ | F ⁺ | F ⁺ | F ⁺ | F ⁺ | F ⁺ |
| 7 | 2,5 g de aducto nº 12, tabla II | | | H ₂ O | U | U | U | U | U | U |
| 10. | 3 g de solución de isocianato | | | | | | | | | |
| | 1 g de solución al 0,1% de trietilamina (0,01% en peso) | 2,2:1 | 5 días | NaOH al 20% | U | W ⁺ | W ⁺⁺⁺ | | | |
| | 3,5 g de éster acético | | | HCl al 20% | F ⁺ | F ⁺ | F ⁺ | F ⁺ | F ⁺ | F ⁺ |
| 15. | 2,5 g de aducto nº 12, tabla II | | | H ₂ O | U | U | U | U | U | U |
| | 3 g de solución de isocianato | | | | | | | | | |
| | 1 g de solución al 0,1% de trietilamina (0,1% en peso) | 2,5:1 | > 4 días | NaOH al 20% | U | U | W ⁺⁺⁺ | | | |
| 20. | 3,5 g de éster acético | | | HCl al 20% | F ⁺ | F ⁺ | F ⁺ | F ⁺ | F ⁺ | F ⁺ |
| 9 | 2,5 g de aducto nº 14, tabla II | | | H ₂ O | U | U | U | U | U | U |
| | 3 g de solución de isocianato | | | | | | | | | |
| | 1 g de solución al 0,1% de trietilamina (0,01% en peso) | 2,1:1 | > 4 días | NaOH al 20% | W ⁺⁺ | W ⁺⁺⁺ | W ⁺⁺⁺ | | | |
| 25. | 3,5 g de éster acético | | | HCl al 20% | U | U | F ⁺ | F ⁺ | F ⁺ | F ⁺ |

TABLA III (Continuación)

| | Composición de barniz | NCO:OH | Tiempo de curado | Resistencia |
|-----|---|--------|------------------|------------------|
| 6 | 2,5 g de aducto nº 11, tabla II | | | H ₂ O |
| | 2,2 g de solución de isocianato | | | |
| 5. | 1 g de solución al 0,01% de trietil amina (0,001% en peso) | 1,5:1 | > 3 días | NaOH al |
| | 3,5 g de éster acético | | | HCl al |
| 7 | 2,5 g de aducto nº 12, tabla II | | | H ₂ O |
| 10. | 3 g de solución de isocianato | | | |
| | 1 g de solución al 0,1% de trietil amina (0,01% en peso) | 2,2:1 | 5 días | NaOH al |
| | 3,5 g de éster acético | | | HCl al 20 |
| 15. | 8 2,5 g de aducto nº 12, tabla II | | | H ₂ O |
| | 3 g de solución de isocianato | | | |
| | 1 g de solución al 0,1% de trietil amina (0,1% en peso) | 2,5:1 | > 4 días | NaOH al |
| 20. | 3,5 g de éster acético | | | HCl al |
| 9 | 2,5 g de aducto nº 14, tabla II | | | H ₂ O |
| | 3 g de solución de isocianato | | | |
| 25. | 1 g de solución al 0,1% de trietil amina (0,01% en peso) | 2,1:1 | > 4 días | NaOH al |
| | 3,5 g de éster acético | | | HCl al |

- 20 - Bis

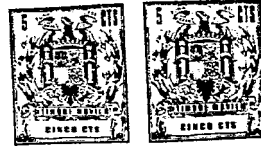


| Resistencia | | 5' | 15' | 30' | 1 ^h | 3 ^h | 5 ^h |
|------------------|-------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|-----------------|-----------------|
| H ₂ O | 100°C | U | U | U | U | U | U |
| NaOH a1 20% | 100°C | U | W ⁺⁺ | W ⁺⁺⁺⁺ | | | |
| HCl a1 20% | 100°C | F ⁺ | F ⁺ | F ⁺ | F ⁺ | F ⁺ | F ⁺ |
| H ₂ O | 100°C | U | U | U | U | U | U |
| NaOH a1 20% | 100°C | U | W ⁺ | W ⁺⁺ | W ⁺⁺⁺ | | |
| HCl a1 20% | 100°C | F ⁺ | F ⁺ | F ⁺ | F ⁺⁺⁺ | F ⁺⁺ | F ⁺⁺ |
| H ₂ O | 100°C | U | U | U | U | U | U |
| NaOH a1 20% | 100°C | U | U | W ⁺⁺⁺ | W ⁺⁺⁺⁺ | | |
| HCl a1 20% | 100°C | F ⁺ | F ⁺ | F ⁺ | F ⁺ | F ⁺ | F ⁺ |
| H ₂ O | 100°C | U | U | U | U | U | U |
| NaOH a1 20% | 100°C | W ⁺⁺⁺ | W ⁺⁺⁺ | W ⁺⁺⁺ | | | |
| HCl a1 20% | 100°C | U | U | F ⁺ | F ⁺ | F ⁺ | F ⁺ |

TABLA III (Continuación)

| | Comparación de barniz | NCO:OH | Tiempo de crisol | Resistencia |
|-----|---|--------|------------------|------------------|
| 5. | 10 2,5 g de aducto nº 15, tabla II | | | H ₂ O |
| | 3 g de solución de isocianato | | | |
| | 1 g de solución al 0,1% de trietil amina (0,01% en peso) | 2,4:1 | 4 días | NaOH al |
| 10. | 3,5 g de éster acético | | | HCl al |
| 11. | 2,5 g de aducto nº 16, tabla II | | | H ₂ O |
| | 3 g de solución de isocianato | 3:1 | 22 horas | NaOH al |
| | 4,5 g de éster acético | | | HCl al |
| 15. | 12 2,5 g de aducto nº 17, tabla II | | | H ₂ O |
| | 3 g de solución de isocianato | | | |
| | 1 g de solución al 1% de trietil amina | 2,7:1 | 1 1/2 días | NaOH al |
| 20. | 3,5 g de éster acético | | | HCl al |
| 13. | 1,25 g de aducto de éster adípico nº 18, ta bla II | | | H ₂ O |
| | 1,25 g de producto de adi ción de óxido de pro pileno, no esterifi cado, a aducto de so jaocenol-fenol nº 18, tabla II | 1,3:1 | 6 días | NaOH al |
| 25. | 3,0 g de solución de isocianato | | | |

-21- Bei



| Resol | Resistência | 5' | 15' | 30' | 1 ^h | 3 ^h | 5 ^h |
|-------|------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------|
| | H ₂ O 100°C | U | U | U | U | U | U |
| | NaOH a1 20% 100°C | W ⁺ | W ⁺⁺⁺ | W ⁺⁺⁺⁺ | | | |
| | HCl a1 20% 100°C | F ⁺ | F ⁺ | F ⁺ | F ⁺⁺⁺ | F ⁺⁺⁺ | F ⁺⁺⁺ |
| | H ₂ O 100°C | U | U | U | U | U | U |
| | NaOH a1 20% 100°C | W ⁺⁺⁺⁺ | W ⁺⁺⁺⁺ | F ⁺⁺⁺ | | | |
| | HCl a1 20% 100°C | F ⁺ | F ⁺ | F ⁺ | F ⁺⁺ | F ⁺⁺ | F ⁺⁺ |
| | H ₂ O 100°C | U | U | U | U | U | U |
| s | NaOH a1 20% 100°C | U | W ⁺ | W ⁺⁺ | W ⁺⁺ | W ⁺⁺⁺ | W ⁺⁺⁺⁺ |
| | HCl a1 20% 100°C | U | U | U | U | U | U |
| | H ₂ O 100°C | U | U | U | U | U | U |
| | NaOH a1 20% 100°C | U | W ⁺⁺ | | | | |



TABLA III (Continuación)

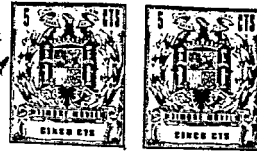
| | Composición de barniz | NCO:OH | Tiempo de curado | Resistencia | 5' | 15' | 30' | 1 h | 3 h | 5 h |
|-----|--|--------|------------------|------------------|----------------|----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|
| 5. | 13 1 g de solución al 0,01% de trietilamina (0,001% en peso) | | | HCl al 20% | U | F ⁺ | F ⁺ | F ⁺⁺ | F ⁺⁺⁺ | F ⁺⁺⁺ |
| | 3,5 g de éster acético | | | | | | | | | |
| | 14 2,5 g de aducto de éster adípico nº 19, tabla II | | | H ₂ O | U | U | U | U | U | U |
| | 2,5 g de solución de isocianato | 3,6:1 | 4 días | NaOH al 20% | U | U | W ⁺ | W ⁺⁺ | W ⁺⁺⁺ | W ⁺⁺⁺ |
| | 4,5 g de éster acético | | | HCl al 20% | F ⁺ | F ⁺ | F ⁺ | F ⁺⁺ | F ⁺⁺⁺ | F ⁺⁺⁺ |
| 10. | 15 2,5 g de aducto de éster sebácico nº 20, tabla II | | | H ₂ O | U | U | U | W ⁺ | W ⁺ | W ⁺⁺ |
| | 3,9 g de solución de isocianato | 2:1 | > 6 días | NaOH al 20% | U | W ⁺ | W ⁺ | W ⁺⁺ | W ⁺⁺ | W ⁺⁺ |
| | 4,5 g de éster acético | | | HCl al 20% | U | W ⁺ | W ⁺ | W ⁺⁺ | W ⁺⁺ | W ⁺⁺ |
| 15. | 16 2,5 g de aducto de éster succínico nº 21, tabla II | | | H ₂ O | U | U | U | U | U | U |
| | 4,1 g de solución de isocianato | 2,5:1 | 3 días | NaOH al 20% | U | W ⁺ | W ⁺ | W ⁺⁺ | W ⁺⁺ | W ⁺⁺⁺ |
| | 4,5 g de éster acético | | | HCl al 20% | U | U | U | W ⁺ | W ⁺ | W ⁺ |
| 20. | 17 2,5 g de aducto de éster adípico nº 22, tabla II | | | H ₂ O | U | U | U | U | W ⁺ | W ⁺ |
| | 3,7 g de solución de isocianato | 1,9:1 | 3 días | NaOH al 20% | U | W ⁺ | W ⁺⁺ | W ⁺⁺⁺ | W ⁺⁺⁺ | W ⁺⁺⁺ |
| | 4,5 g de éster acético | | | | U | U | U | F ⁺ | F ⁺ | F ⁺ |

TABLA III (Continuación)

| | Composición de barniz | NCO:OH | Tiempo de crisol | Resister |
|-----|--|--------|------------------|------------------|
| 5. | 13 1 g de solución al 0,01% de trieti lámina (0,001% en peso) | | | HCl al 2 |
| | 3,5 g de éster acético | | | |
| 10. | 14 2,5 g de aducto de éster adípico nº 19, ta- bla II | | | H ₂ O |
| | 2,5 g de solución de iso- cianato | 3,6:1 | 4 días | NaOH al |
| | 4,5 g de éster acético | | | HCl al |
| 15. | 15 2,5 g de aducto de éster sebácico nº 20, ta- bla II | | | H ₂ O |
| | 3,9 g de solución de iso- cianato | 2:1 | > 6 días | NaOH al |
| | 4,5 g de éster acético | | | HCl al |
| 20. | 16 2,5 g de aducto de éster succínico nº 21, ta- bla II | | | H ₂ O |
| | 4,1 g de solución de iso- cianato | 2,5:1 | 3 días | NaOH al |
| | 4,5 g de éster acético | | | HCl al |
| 20. | 17 2,5 g de aducto de éster adípico nº 22, ta- bla II | | | H ₂ O |
| | 3,7 g de solución de iso- cianato | 1,9:1 | 3 días | NaOH al |
| | 4,5 g de éster acético | | | |

-22-

Pis



| isol | Resistencia | | 5' | 15' | 30' | 1 ^h | 3 ^h | 5 ^h |
|------|------------------|-------|----------------|----------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| | HCl a1 20% | 100°C | U | F ⁺ | F ⁺ | F ⁺⁺⁺ | F ⁺⁺⁺⁺ | F ⁺⁺⁺⁺ |
| | H ₂ O | 100°C | U | U | U | U | U | U |
| | NaOH a1 20% | 100°C | U | U | W ⁺ | W ⁺⁺⁺ | W ⁺⁺⁺ | |
| | HCl a1 20% | 100°C | F ⁺ | F ⁺ | F ⁺ | F ⁺⁺⁺ | F ⁺⁺⁺ | F ⁺⁺⁺⁺ |
| | H ₂ O | 100°C | U | U | U | W ⁺ | W ⁺ | W ⁺⁺⁺ |
| | NaOH a1 20% | 100°C | U | W ⁺ | W ⁺ | W ⁺ | W ⁺⁺⁺ | W ⁺⁺⁺ |
| | HCl a1 20% | 100°C | U | W ⁺ | W ⁺ | W ⁺⁺⁺ | W ⁺⁺⁺ | W ⁺⁺⁺ |
| | H ₂ O | 100°C | U | U | U | U | U | U |
| | NaOH a1 20% | 100°C | U | W ⁺ | W ⁺ | W ⁺⁺⁺ | W ⁺⁺⁺ | W ⁺⁺⁺⁺ |
| | HCl a1 20% | 100°C | U | U | U | W ⁺ | W ⁺ | W ⁺ |
| | H ₂ O | 100°C | U | U | U | U | W ⁺ | W ⁺ |
| | NaOH a1 20% | 100°C | U | W ⁺ | W ⁺⁺⁺ | W ⁺⁺⁺ | W ⁺⁺⁺⁺ | W ⁺⁺⁺⁺ |
| | | | U | U | U | F ⁺ | F ⁺ | |



Con las mezclas obtenidas según este invento pueden lograrse revestimientos de buena adherencia, ajustables en la elasticidad, según la combinación, a la finalidad de empleo, sobre metales, madera, caucho, plásticos, géneros tex-

5. tiles y papel, Los revestimientos se distinguen por buena contextura, brillo y resistencia al frote. Es muy notable su gran resistencia a los productos químicos hidrolizantes. En este aspecto, los revestimientos que se basan como componente provisto de grupos hidroxílicos en un producto de adición de óxido de etileno, y en particular de óxido de propileno, de los aductos de fenol-éster se distinguen por una resistencia muy alta a los productos químicos y al mismo tiempo por buena elasticidad.
- 10.

= . =

348556

N O T A



- Descrito el objeto del presente invento, se declaran
5. nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la demanda de patente alemana nº H 61,391 IVc/22h del 23 de diciembre de 1.966.
10. 1.- Procedimiento para la preparación de revestimientos de poliuretano a base de compuestos provistos de grupos hidroxílicos y de poliisocianatos, caracterizado porque aductos de fenol-éster, que contienen a lo menos dos radicales de hidrocarburo de cadena lineal o ramificada, con 10-48 átomos de carbono, y/o productos de reacción de estos aductos de fenol-éster con óxido de etileno u óxido de propileno se hacen reaccionar con poliisocianatos.
15. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque productos de adición de fenoles o derivados fenólicos a ésteres, que tienen por lo menos dos radicales de hidrocarburo de cadena lineal o ramificada, con 10-48 átomos de carbono y uno o más enlaces dobles se hacen reaccionar con poliisocianatos.
20. 3.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque productos de adición esterificados ulteriormente con ácidos dicarboxílicos o policarboxílicos, de fenol o derivados fenólicos a alcoholes de cadena lineal o ramificada, que tienen 10-48 átomos de carbono y uno o más enlaces dobles, a a productos de alcoxilación de estos alcoholes se les hace reac-
- 25.

348556



cionar con poliisocianatos.

- 4.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque productos de adición esterificados ulteriormente con alcoholes polivalentes, de fenol o derivados fenólicos a ácidos carboxílicos de cadena lineal o ramificada, con 10-24 átomos de carbono y uno o más enlaces dobles, se les hace reaccionar con poliisocianatos.
- 5.

- 5.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque aductos de fenol-éster, cuyo componente de éster se deriva de la parte alcohólica y/o ácida de ceras, aceites o grasas naturales, se hacen reaccionar con poliisocianatos.
- 10.

- 6.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1, 2 y 5, caracterizado porque productos de adición de fenoles o derivados fenólicos a ceras, aceites o grasas naturales que contienen a lo menos dos radicales de hidrocarburo provistos de uno o más enlaces dobles, se hace reaccionar con poliisocianatos.
- 15.

- 7.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado porque productos de adición o productos de adición esterificados ulteriormente con ácidos dicarboxílicos o policarboxílicos, de fenol o derivados fenólicos a alcoholes obtenidos de ceras, aceites o grasas naturales, se hacen reaccionar con poliisocianatos.
- 20.

- 8.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 4, caracterizado porque productos de adición o productos de adición esterificados ulteriormente con alcoholes polivalentes,
- 25.

348556



de fenoles o derivados fenólicos a ácidos carboxílicos obtenidos de ceras, grasas o aceites naturales se hacen reaccionar con poliisocianatos.

5. 9.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque aductos de fenol-éster obtenidos mediante adición de fenoles o derivados fenólicos en presencia de silicatos ácidos de aluminio, a temperaturas de 100 a 250° C, se hacen reaccionar con polisocianatos.

10. 10.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque aductos de fenol-éster, que contienen adicionados de 1 a 6 moles de óxido de propileno, se hacen reaccionar con poliisocianatoa.

15 11.- Procedimiento para la preparación de revestimientos de poliuretano a base de compuestos provistos de grupos hidroxílicos y de poliisocianatos.

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

Madrid, a 22 de diciembre de 1.967

p. a.

D. P.

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ