

350,336



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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR REVESTIMIENTOS DE POLIURE-  
NO", a favor de la firma alemana HENKEL & CIE., GmbH., re-  
sidente en DUSSELDORF-HOLTHAUSEN (Alemania), Henkelstr. 67.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento es un procedimiento mejorado para preparar revestimientos de poliuretano a base de compuestos que tienen grupos hidroxílicos y de poliisocianatos.

- 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 hidroxílicos, que se preparan por esterificación de ácidos dicarboxílicos con alcoholes bivalentes y trivalentes. Las pinturas así preparadas presentan, sin embargo, deficiencias en la resistencia a los productos químicos.
- 5.
  - 10.



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 asimismo atacables por las soluciones acuosas de productos químicos.

5.

Se conocía además 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.

10.

Pero un barniz de este tipo no constituye ningún agente de revestimiento que se reticule espontáneamente y que se endurezca en frío. Se ha conocido también 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 bastante que desear en su estructura y por consiguiente deben endurecerse a temperaturas elevadas.

15.

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 bastante que desear en su estructura y por consiguiente deben endurecerse a temperaturas elevadas.

20.

El invento que aquí se expone se ciñe al problema de crear revestimientos de poliuretano a base de compuestos con

25.

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, junto a gran estabilidad del color, y cuyos componentes, para una duración de uso o tiempo de crisol suficiente para la elaboración, reaccionan y se endurecen en breve tiempo y en grado satisfactorio ya a la temperatura ambiente.
- 5.
- Este problema se resuelve empleando, como componente provisto de grupos hidroxílicos, dioles y polioles alifático-cicloalifáticos, preparados por hidrogenación de productos de adición de fenoles o derivados fenólicos a:
- 10.
- A) alcoholes con 10 a 48 átomos de carbono, de cadena lineal o ramificada, insaturados y que eventualmente pueden estar alcoxilados;
- o bien
- 15.
- B) ácidos carboxílicos con 10 a 48 átomos de carbono, de cadena lineal o ramificada e insaturados, así como sus ésteres con alcoholes inferiores de 1 a 4 átomos de carbono,
- y/o los productos de la reacción de estos dioles y polioles alifático-cicloalifáticos con óxido de etileno u óxido de propileno.
- 20.
- Dichos dioles y polioles alifático-cicloalifáticos, o respectivamente sus productos de reacción con óxido de etileno u óxido de propileno, se utilizan de preferencia como
- 25.
- 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.

Los productos de adición convertibles por hidrogenación catalítica en los dioles y polioles alifático-cicloalifáticos pueden prepararse ventajosamente:

5. A) Por reacción de fenoles o derivados fenólicos con alcoholes de 10 a 48 átomos de carbono, de cadena lineal o ramificada, insaturados y que en ocasiones pueden también estar alcoxilados, en presencia de silicatos ácidos de aluminio como catalizadores y a temperatura de 100 a 250° C. Hay que señalar aquí que en el caso de existir varios enlaces dobles en una cadena lineal de la molécula del alcohol, sólo se adiciona a esta cadena 1 mol de fenol, aún con un exceso de fenol. Con productos de cadena ramificada, como es el caso, por ejemplo, de los alcoholes de Guerbet, puede adicionarse a cada cadena individual 1 mol de fenol, siempre que las cadenas ramificadas contengan enlaces dobles.

20. Como alcoholes aptos para la preparación de los compuestos de adición, cabe señalar a título de ejemplos los alcoholes grasos, insaturados y con 10 átomos de carbono a lo menos, que contienen en la molécula uno o más enlaces dobles, como el decenol, el dodecenol, el hexadecenol, el octadecenol (alcohol oleílico), el octadecadien-(9,12)-ol (alcohol linoleico) y el actadecatrien-(9,12,15)-ol-(1) (alcohol linolénico). En particu-



- lar, pueden emplearse los alcoholes grasos insaturados que tienen enlaces dobles conjugados. Especial importancia corresponde aquí a los alcoholes grasos insaturados, tanto en forma pura como en mezcla,
5. que pueden obtenerse a partir de ceras naturales o a partir de los ácidos grasos insaturados de aceites y grasas naturales.
- Otros alcoholes insaturados idóneos son los alcoholes de Guerbet a base de alcoholes grasos (o mezclas de alcoholes grasos) monoinsaturados o poliinsaturados, en particular, a su vez, los que se preparan por la reacción de Guerbet a partir de los alcoholes insaturados obtenidos de las ceras naturales o de los ácidos grasos insaturados de aceites y grasas naturales.
10. 15. Por otra parte, pueden utilizarse también como componente de alcohol insaturado, para la reacción con el fenol, los productos de etoxilación, o respectivamente los productos de propoxilación, de los alcoholes mencionados antes.
20. B) Por reacción de fenoles o derivados fenólicos con ácidos carboxílicos insaturados, de cadena lineal o ramificada y con 10 a 48 átomos de carbono, o sus ésteres con alcoholes inferiores de 1 a 4 átomos de carbono, en presencia de silicatos ácidos de aluminio como catalizadores y a temperatura de 100 a 250°
25. C. Hay que señalar aquí que en el caso de existir varios enlaces dobles en una cadena lineal de la mo-



- lécua del ácido, o respectivamente del radical ácido del éster con alcoholes inferiores, 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 ácidos grasos dímeros a base de ácidos grasos poliinsaturados o sus ésteres, puede adicionarse a cada cadena individual 1 mol de fenol, siempre que las cadenas ramificadas contengan enlaces dobles.
- 5.
10. Como ácidos carboxílicos (o respectivamente sus ésteres con alcoholes inferiores de 1 a 4 átomos de carbono) aptos para preparar los compuestos de adición entran en cuenta, por ejemplo, los ácidos grasos insaturados con 10 átomos de carbono a lo menos,
15. así como sus ésteres con alcoholes inferiores de 1 a 4 átomos de carbono que contengan en la molécula uno o más enlaces dobles, como el ácido undecilénico, el ácido oleico, el ácido elaídico, el ácido erúcico, el ácido brasidínico, los ácidos grasos de tallol, el
20. ácido linólico, el ácido eleosteárico y el ácido linolénico, lo mismo que los ésteres metílicos, etílicos, propílicos, isopropílicos y butílicos de dichos ácidos. En particular, pueden emplearse los ácidos grasos insaturados que tienen enlaces dobles conjugados, así como sus ésteres metílicos. Especial importancia corresponde en tal caso a los ácidos grasos
25. insaturados que pueden obtenerse de ceras o aceites.



- y grasas naturales, así como a sus ésteres metílicos, lo mismo en forma pura que en mezcla. Otros ácidos grasos insaturados idóneos son los ácidos grasos dímeros a base de ácidos grasos (o mezclas de ácidos grasos) poliinsaturados, en particular, a su vez, los que se preparan por procedimientos conocidos de dimerización a partir de los ácidos grasos obtenidos de aceites y grasas naturales.
5. También son aptos los ésteres de tales ácidos grasos dímeros con alcoholes inferiores de 1 a 4 átomos de carbono.
10. Como fenoles o derivados fenólicos aptos para preparar los compuestos de adición cabe mencionar a título de ejemplo, además del fenol, los fenoles polivalentes (como la pirocatequina, el pirogalol o la hidroquinona), los fenoles substituídos 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 en cuenta los fenoles derivados de compuestos aromáticos polinucleares, como los naftenos o sus derivados. Naturalmente, sólo son aptos los fenoles o derivados fenólicos substituídos que, a causa de la existencia de un átomo a lo menos de hidrógeno reemplazable, son alquilables en el núcleo.
15. Como catalizadores para la adición de los fenoles o los derivados fenólicos a los alcoholes o respectivamente ácidos carboxílicos más altos o a sus ésteres, son aptos en
- 20.
- 25.



particular los silicatos de aluminio activados con ácidos minerales y que tienen un pH de 3 a 5, los cuales se introducen convenientemente en cantidad de 1 a 15 % en peso respecto a la mezcla reaccional.

5. La hidrogenación de los compuestos de adición mencionados antes para convertirlos en los dioles y polioles alifático-cicloalifáticos se efectúa de manera conocida. Se presenta entonces inmediatamente el diol o poliol alifático-cicloalifático prácticamente puro, provisto en cada caso, según el fenol de partida y el número de las moléculas fenólicas adicionadas, de uno o más grupos hidroxílicos secundarios en el sistema cíclico hidrogenado y un grupo (o más cuando se emplean alcoholes de Guerbet, ácidos dímeros o sus ésteres) hidroxílico primario.
10. La hidrogenación conduce a los mismos dioles o polioles alifático-cicloalifáticos tanto si se parte de un aducto de fenol-alcohol graso, del respectivo aducto de fenol-ácido graso o del respectivo aducto de fenol-éster de ácido graso.
15. En todos los casos se obtienen con gran rendimiento dioles y polioles prácticamente incoloros, de muy buenas propiedades para la elaboración ulterior a poliuretanos. Si en ciertas ocasiones el color no resultara todavía perfectamente satisfactorio, se puede eliminar la tinción en gran parte mediante, por ejemplo, un tratamiento de una hora aproximadamente con una solución alcalina al 1% de ditionito, a 50° C.
20. Los dioles y polioles obtenidos por hidrogenación de



- los productos de adición de fenoles a alcoholes, ácidos carboxílicos o sus ésteres de peso molecular elevado e insaturados dan ya poliuretanos de gran estabilidad cromática y excelente capacidad de resistencia química y mecánica. En
5. En muchos casos en los que se desean determinadas propiedades mecánicas o químicas puede ser sin embargo ventajoso utilizar, en lugar de los dioles y polioles así obtenidos, productos de reacción de estos compuestos con 1 a 6 moles de óxido de etileno o de óxido de propileno por mol de producto de hidrogenación. De esta manera se puede variar en
  10. cierta amplitud la flexibilidad de los revestimientos, a lo cual se asocia al mismo tiempo, en algunos casos, un aumento de la resistencia a los agentes químicos. Muy favorable es el comportamiento de los productos de reacción con 1
  15. a 6 moles de óxido de propileno. Cuando se emplean productos con contenidos superiores de óxido de alquileno, la resistencia a los productos químicos puede retrogradar. En lugar de los productos que se obtienen haciendo reaccionar con óxidos de alquileno los compuestos de adición hidrogenados, pueden hallar también empleo polioles obtenidos haciendo reaccionar con óxidos de alquileno compuestos de
  20. adición de fenol e hidrogenándolos consecutivamente. La etoxilación, o respectivamente propoxilación, tanto de los productos de adición de fenol hidrogenado como de los compuestos de adición de fenol todavía no hidrogenados, puede
  25. efectuarse de la manera ordinaria. Todos los compuestos mencionados antes utilizables como componente portador de



grupos hidroxílicos deben estar lo más desprovistos que sea posible de material de partida no reaccionado o de porciones monofuncionales, pues estas porciones actúan rompiendo las cadenas y perjudican la estructuración de poliuretanos de peso molecular elevado.

5.

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

- el diisocianato de toluileno,
  - 10. 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.

15.

- Para preparar los revestimientos de poliuretano de este 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 propile-

20.

25.



no, es recomendable un exceso de poliisocianato, y en tal caso la relación de grupos de isocianato a grupos de hidróxilo debe oscilar entre 1,0 y 4,0.

5. Una posibilidad para aumentar la reticulación y con ello reforzar la resistencia a los agentes químicos consiste además en el empleo simultáneo de pequeñas porciones de compuestos polihidroxílicos de peso molecular bajo. Los resultados más favorables se han logrado con una adición de 0,5 a 1,5 % en peso de trimetilolpropano respecto al total de la preparación.
- 10.

- 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, 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 emplean como componente de la reacción y según las exigencias que se planteen a los revestimientos.
- 15.
- 20.

- Las mezclas obtenidas según este invento, a base de compuesto provisto de grupos hidroxílicos, poliisocianato, disolvente y, en ocasiones, compuesto polihidroxílico de peso molecular bajo y catalizador, son compatibles con los pigmentos, como por ejemplo el cromato de zinc, el dióxido de titanio, el talco, atc., y pueden aplicarse de la manera ordinaria, por aspersion, extensión o inmersión, a las super-
- 25.



ficies secas que se han de revestir. Según el componente de poliisocianato y los otros complementos que se hayan elegido, estas mezclas se endurecen a la temperatura ambiente hasta sequedad de polvo en algunas horas. Las capas de barniz ob-

5. tienen la dureza definitiva en unos 3 a 5 días. Como se comprende, el endurecimiento puede efectuarse, se se quiere, a temperatura elevada, en tiempo correspondientemente más breve.

10. La preparación de los productos de adición, empleados en los ejemplos que siguen, de fenol o derivados fenólicos a los alcoholes y ácidos carboxílicos saturados o a sus ésteres metílicos se efectuó de la manera que a continuación se describe:

15. Los componentes de la reacción, en las cantidades o respectivamente proporciones molares que se indican en la tabla I que sigue, se depositaron en un matraz provisto de agitador, termómetro y refrigerador de reflujo. Como catalizador se empleó una tierra decolorante corriente en el comercio, Tonsil <sup>(R)</sup> L 80 (pH 3,8), de la firma Südchemie, de Munich, que previamente se había secado a 120° C durante
20. unas 3 horas. La mezcla reaccional se calentó a la temperatura indicada en atmósfera de nitrógeno, con agitación enérgica, y al cabo de 4 horas se enfrió hasta 100° C. A esta temperatura se separó el catalizador por succión. Seguidamente
25. se destilaron a 0,01 Torr, hasta una temperatura de 190° C, los componentes de la reacción no transformados. El producto de adición constituyó el residuo. Los datos del rendi-



miento se refieren a 1 mol de fenol no transformado por cadena de hidrocarburo insaturada, y así un rendimiento de 100 % significa que a cada cadena de hidrocarburo insaturada se ha adicionado 1 mol de fenol.

5. Para preparar los aductos de óxido de etileno u óxido de propileno, lo mismo los de los compuestos de adición de fenol preparados como se ha descrito antes que los de sus productos de hidrogenación, se trató el material de partida respectivo a 100° C con una cantidad tal, en cada caso, de solución metanólica al 30 % de metilato sódico, que a la materia de partida correspondiera 0,2 % en peso de sodio.
10. De la solución caliente, límpida, se eliminó el metanol en autoclave, a 60° C y en vacío, y luego se calentó la solución, en atmósfera de nitrógeno, a la temperatura de reacción que se indica en las tablas II y IV. El óxido de alquileo se adicionó en las proporciones molares que se indican, 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.

La hidrogenación de los compuestos de adición de fenol mencionados en la table I, lo mismo que la de sus aductos de óxido de alquileo reseñados en la tabla II, se efectuó de la manera siguiente:

25. Ajustándose a las indicaciones que se hacen en la tabla III, se mezcló la substancia para hidrogenar con un contacto total, pulverizado, de óxido de cobre-óxido de cromo,



- que se había activado con cromato de bario, en cantidad de un 10 % de contacto respecto al peso de la substancia para hidrogenar. El catalizador se preparó según las indicaciones hechas por Adkins en "Foerst, Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie", volumen 1 (1943), pág. 122,
5. para la preparación del catalizador de óxido de cobre-óxido de cromo.
- Luego se vertieron 900 cc de una solución, calentada a 80% C, que contenía 260 g de nitrato de cobre cargado de
10. agua de cristalización ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ ) y 31 g de nitrato de bario en 900 cc de una solución, calentada a 25°C, que contenía 151 g de bicromato amónico y 225 cc de amoníaco al 28 %. Se separó por succión el precipitado resultante, se comprimió con una espátula la torta del filtro y se
15. la aspiró para dejarla lo más seca posible. Se secó el producto en el armario secador, a 75-80° y durante 12 horas, y luego se le pulverizó. La descomposición térmica se efectuó en tres porciones, en una cubeta de porcelana grande (15 cm de diámetro), por calentamiento sobre la llama libre. La des-
20. composición se efectuó con agitación constante por medio de una espátula de acero y regulando la llama de modo que el desprendimiento de gas no fuera demasiado violento. La descomposición debe desarrollarse a la temperatura más baja que sea posible. Esto se logra de la mejor manera si se calienta
25. únicamente un lado de la cubeta de porcelana y se refuerza la intensidad de la agitación tan pronto como la descomposición empieza a extenderse por toda la masa. Durante la ope-



- ración, el color del polvo vira del anaranjado al castaño y, por último, al negro. Cuando toda la cantidad se ha vuelto uniformemente negra y el desprendimiento de gas remite, se deja enfriar el polvo. Se combinan las tres porciones otra vez, se las trata con 600 cc de ácido acético al 10 % durante 30 minutos y agitando, se las filtra por succión y se las lava seis veces con 100 cc de agua cada vez. Después de 12 horas de secado a 125°, se pulveriza el catalizador. El rendimiento es de 170 g.
- 5.
10. Se depositó la mezcla en una autoclave de alta presión con agitación magnética y se la hidrogenó a la temperatura indicada en la tabla III, con la presión señalada para cada caso, hasta que finalizó la absorción de hidrógeno. Se diluyó la mezcla reaccional con más o menos la misma cantidad de acetona, se la filtró en un filtro de succión y luego se la liberó del disolvente y de los compuestos monofuncionales, primeramente en vacío de chorro de agua y después en alto vacío, a temperatura de 100 a 150° C. Los dioles alifático-cicloalifáticos así obtenidos presentaron las características que se exponen en la tabla III y tenían muy buenos índices cromáticos. Si se quisiera todavía mejorar en casos especiales los índices cromáticos, se puede obtener esto por un tratamiento de una hora aproximadamente con una solución alcalina al 1% de ditionito, a 50° C.
- 15.
- 20.
25. Sobre la preparación de los dioles y polioles alifático-cicloalifáticos que cabe emplear según este invento, o respectivamente sus productos de reacción con óxidos de al-



quileno, así como sobre la preparación de los compuestos de adición, utilizables como productos intermedios, de fenoles o derivados fenólicos a alcoholes y ácidos carboxílicos insaturados y de peso molecular elevado, o respectivamente a sus ésteres metílicos, lo mismo que de los aductos de óxido de alquileno de estos compuestos de adición, no se reclama en esta solicitud ninguna protección.

Como materiales de partida para los revestimientos de poliuretano se prepararon los dioles alifático-cicloalifáticos, o respectivamente sus aductos de óxido de alquileno, que se reseñan en las tablas III y IV. Estos productos se disolvieron en éster etílico de ácido acético, anhidro, eventualmente con adición de trimetilolpropano comercial (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 comercial al 75 % del producto de adición de diisocianato de toluileno a trimetilolpropano (relación molar, 3:1) (Desmodur L 75<sup>(R)</sup>), solución que en la tabla V se designa por brevedad como " solución de isocianato ", de tal modo que resultarán soluciones de barniz al 50 % aproximadamente. En un ejemplo, en lugar del productos de adición de diisocianato de toluileno a trimetilolpropano, se utilizó una solución al 75 % del producto de condensación de diisocianato de hexametileno en agua (relación molar, 3:1) (Desmodur N<sup>(R)</sup>) solución que en la tabla V se designa por brevedad como " solución de isocianato N ". Estas soluciones de barniz se dejaron



- reposar a la temperatura ambiente durante 1  $\frac{1}{2}$  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 a 50° C durante 3 días más. Las películas resultaron en todos los casos elásticas, límpidas, duras y en alto grado resistentes al amarilleo. Su resistencia a los agentes químicos se ensayó colgando las tiras de película en
5. agua, en solución de sosa cáustica al 20 % y en ácido clorhídrico al 20 %, a temperatura de 100° C.
- 10.

- Para comparación, se ensayaron películas preparadas según las indicaciones anteriores, pero en las que, en lugar de los dioles o polioles alifático-cicloalifáticos de este invento o de sus productos de alcoxilación, se emplearon poliésteres comerciales a base de ácido adípico, ácido ftálico y alcohol trivalente con un índice de hidroxilo de 298 (Desmophen 800<sup>(R)</sup>) y a base de ácido adípico, alcohol bivalente y trivalente y butilenglicol con un índice de hidroxilo de
15. 220 (Desmophen 1100<sup>(R)</sup>).
- 20.

- Las propiedades mecánicas, como resistencia a la tracción, resistencia al entallamiento, 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 agentes químicos puede verse en la
25. tabla V que aparece más adelante. En ella, las letras empleadas para la clasificación tienen el significado siguiente:



- U = sin variación  
 F = se oscurece  
 W = se empaña de blanco  
 Z = se descompone  
 5. + = inicio  
 ++ = moderadamente  
 +++ = intensamente  
 ++++ = muy intensamente

TABLA I

Nº	Productos de partida	Propor- ción mo- lar	Porcentaje en peso de tierra de- colorante ácida	Tempe- ratura de re- acción	Indice de hi- droxi- lo	Rendi- miento
1	Fenol (940 g) Alcohol oleílico técnico (886 g)	3:1	10	163	268	(92%)
2	Cresol (100 g) Acido de grasa de soja isomerizado (100 g)	3:1	5 Indice de	160 acidez	58,9 147,8	(75%)
3	Fenol (30 kg) Ester metílico técnico del ácido oleico (30 kg)	3:1	10	176	119	(100%)
4	Fenol (30 kg) Ester metílico técnico de ácido graso de aceite de linaza (30 kg)	3:1	10	172	127	(100%)
5	Fenol (400 g) Ester metílico técnico del ácido erú-cico (400 g)	3:1	10	180	119	(100%)
6	Fenol (300 g) éster metílico del ácido undecilénico (300 g)	2:1	5	180	164,9	(90%)

El producto de adición señalado en la tabla I con el nº 3 se



hizo reaccionar con óxido de etileno, o respectivamente óxido de propileno, según los datos de la tabla II que sigue.

TABLA II

Nº	Aducto	Oxido de etileno (ÄO) o respectivamente óxido de propileno (PO)	Propor- ción mo- lar	Condiciones de reacción Tiempo Tempe- en ho- ratura ras en ° C		Indice de hi- droxi- lo
7	Aducto Nº 3 Tabla I	ÄO	1:1	3	150	96,1
8	Aducto Nº 3 Tabla I	PO	1:1	4	150	87,8

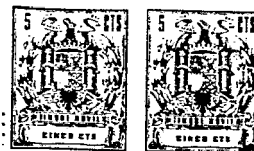
Los productos indicados en las tablas I y II anteriores se hidrogenaron según las indicaciones de la tabla III que sigue, en presencia de un contacto total de óxido de cobre-óxido de cromo que se había activado con cromato de bario.



TABLA III

Nº	Substancias	% de contacto	Condiciones de hidrogenación	Característica de los productos	Porción destinada a 0,01 mm de Hg hasta 350°C (substancia de partida), %	Índice colorimétrico (tintómetro Lovibond, cubeta de 1")									
			t°C	H (I) 2	SZ	VZ	OHZ	IZ							
5.	Adueto 3, tabla I (2 kg)	10	250	150	24	-	0,4	3,8	268,5	17,2	85	(70)	0,4	2,4	0,0
	Adueto 4, tabla I (5 kg)	8	250	150	24	-	0,3	5,6	261,6	44,8	65	(50)	0,1	0,5	0,0
	Adueto 5, tabla I (300 g)	10	250	210	11	175	0,5	6	231	18,3	81,3				
	Adueto 6, tabla I (400 g)	10	252	252	9	204	0,4	11,8	363,4	21,2	92,1				
10.	Adueto 1, tabla I (200 g)	10	250	250	24	111	0,3	15,5	232	29,8	68	(52,5)			
	Adueto 7, tabla II (400 g)	10	250	227	8	124	0,6	10	256	36,7	87,4				
	Adueto 8, tabla II (400 g)	10	250	268	11	113	0,7	3,2	269	37,0	84,5		0,9	0,0	0,1
15.	Adueto 7, tabla II (400 g)	10	300	230	5	131	0,3	17,9	223,8	25,8	74,9				
	Adueto 2, tabla I (100 g)	10	250	200	3,5	32,5	0,7	8,9	184,7	15,5	85				
	Adueto 8, tabla II (400 g)	10	300	200	4	90	0,4	18,9	233	26,8	75				





Presión de hidrogenación (at)	T(h)	H (l) 2	Característica de los productos			IZ	Porción desti- lada a 0,01 mm de Hg hasta 350°C (subs- tancia de par- tida), %	Índice colorimétrico (tintómetro Lovibond, cubeta de 1")		
			SZ	VZ	OHZ			Amarillo	rojo	azul
150	24	-	0,4	3,8	268,5	17,2	85 (70)	0,4	2,4	0,0
150	24	-	0,3	5,6	261,6	44,8	65 (50)	0,1	0,5	0,0
210	11	175	0,5	6	231	18,3	81,3			
252	9	204	0,4	11,8	363,4	21,2	92,1			
250	24	111	0,3	15,5	232	29,8	68 (52,5)			
227	8	124	0,6	10	256	36,7	87,4			
268	11	113	0,7	3,2	269	37,0	84,5	0,9	0,0	0,1
230	5	131	0,3	17,9	223,8	25,8	74,9			
200	3,5	32,5	0,7	8,9	184,7	15,5	85			
200	4	90	0,4	18,9	233	26,8	75			



TABLA IV

Nº	Substancia	Oxido de etileno (ÄO) o respectivamente oxido de propileno (PO)	Propor- ción mo- lar	Condiciones de reacción		Indice de hi- droxi- lo
				Tiempo en ho- ras	Tempe- ratura en ° C	
19	Substancia 9 Tabla III	ÄO	1:2	5	150	218
20	Substancia 9 Tabla III	PO	1:2	5	150	207
21	Substancia 9 Tabla III	PO	1:4	5	150	177
22	Substancia 9 Tabla III	PO	1:6	5	150	149

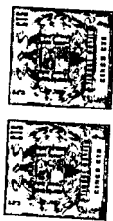


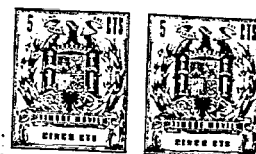
TABLA V

Ejemplo	Nº	Composición de barniz	NGO:OH	Tiempo de curisol	Estabilidad	5'	15'	30'	h 1	h 3
5.	1	5 g de Desmophen 800 (R)			H <sub>2</sub> O	U	U	U	U	U
		10 g de solución de isocia- nato	1,3:1	2 días	NaOH al 20%	W <sup>++++</sup>	W <sup>++++</sup>	Z <sup>++</sup>		
		9 g de acetato de etilo			HCl al 20%	F <sup>+</sup>	F <sup>+</sup>	F <sup>+</sup>		
10.	2	5 g de Desmophen 1100 (R)			H <sub>2</sub> O	U	W <sup>+</sup>	W <sup>+</sup>	W <sup>+</sup>	W <sup>+</sup>
		7,5 g de solución de isocia- nato	1,3:1	2 días	NaOH al 20%	W <sup>++++</sup>	W <sup>++++</sup>	Z <sup>++</sup>		
		9 g de acetato de etilo			HCl al 20%	F <sup>+</sup>	F <sup>+</sup>	F <sup>+</sup>		
15.	3	2,5 g de substancia 10, tabla III			H <sub>2</sub> O	U	U	U	U	U
		4,3 g de solución de isocia- nato	1,1:1	2 días	NaOH al 20%	U	U	U	W	W <sup>+</sup>
		4,5 g de acetato de etilo			HCl al 20%	U	U	U	U	U
20.	4	2,5 g de substancia 11, tabla III			H <sub>2</sub> O	U	U	U	U	U
		3,8 g de solución de isocia- nato	1,1:1	4 días	NaOH al 20%	U	W	W	W	W
		3,5 g de acetato de etilo			HCl al 20%	U	U	U	U	U
25.	1	g de solución de trietila- mina al 0,01% en acetato de etilo (0,001% en peso)			HCl al 20%	U	U	U	U	U

TABLA V

Ejemplo

Nº	Composición de barniz	NCO:OH	Tiempo de crisol	Estabil
5.	1 5 g de Desmophen 800 (R)			H <sub>2</sub> O
	10 g de solución de isocianato	1,3:1	2 dias	NaOH al
	9 g de acetato de etilo			HCl al
10.	2 5 g de Desmophen 1100 (R)			H <sub>2</sub> O
	7,5 g de solución de isocianato	1,3:1	2 dias	NaOH al
	9 g de acetato de etilo			HCl al
15.	3 2,5 g de substancia 10, tabla III			H <sub>2</sub> O
	4,3 g de solución de isocianato	1,1:1	2 dias	NaOH al
	4,5 g de acetato de etilo			HCl al
20.	4 2,5 g de substancia 11, tabla III			H <sub>2</sub> O
	3,8 g de solución de isocianato	1,1:1	4 dias	NaOH al
	3,5 g de acetato de etilo			
25.	1 g de solución de trietilamina al 0,01% en acetato de etilo (0,001% en peso)			HCl al



o de crisol	Estabilidad		5'	15'	30'	h 1	h 3
	H <sub>2</sub> O	100°C	U	U	U	U	U
1 dias	NaOH al 20%	100°C	W <sup>++++</sup>	W <sup>++++</sup>	Z <sup>++</sup>		
	HCl al 20%	100°C	F <sup>+</sup>	F <sup>+</sup>	F <sup>+</sup>		
	H <sub>2</sub> O	100°C	U	W <sup>+</sup>	W <sup>+</sup>	W <sup>+</sup>	W <sup>+</sup>
2 dias	NaOH al 20%	100°C	W <sup>++++</sup>	W <sup>++++</sup>	Z <sup>++</sup>		
	HCl al 20%	100°C	F <sup>+</sup>	F <sup>+</sup>	F <sup>+</sup>		
	H <sub>2</sub> O	100°C	U	U	U	U	U
2 dias	NaOH al 20%	100°C	U	U	U	W	W <sup>+</sup>
	HCl al 20%	100°C	U	U	U	U	U
	H <sub>2</sub> O	100°C	U	U	U	U	U
4 dias	NaOH al 20%	100°C	U	W	W	W	W
	HCl al 20%	100°C	U	U	U	U	U



TABLA V (Continuación)

Ejemplo	Nº	Composición de barniz	NCO:OH	Tiempo de crisol	Estabilidad	5'	15'	30'	1 <sup>h</sup>	3 <sup>h</sup>
5.	5	2,5 g de substancia 20, tabla IV 3,42g de solución de isocianato 3,5 g de acetato de etilo	1,1:1	2 días	H <sub>2</sub> O NaOH al 20%	U U	U U	U U	U U	U U
10.	6	1 g de trietilamina al 0,01 % en acetato de etilo (0,001 % en peso)			HCl al 20%	U	U	U	U	U
15.	7	2,5 g de substancia 21, tabla IV 3,98g de solución de isocianato 4,5 g de acetato de etilo	1,5:1	2 días	H <sub>2</sub> O NaOH al 20%	U U	U U	U U	U U	U W <sup>+++</sup>
20.	7	2,5 g de substancia 14, tabla III 4,6 g de solución de isocianato 3,5 g de acetato de etilo 1 g de solución de trietilamina en acetato de etilo (0,001% en peso)	1,2:1	6 días	HCl al 20%	U	U	F	F <sup>+</sup>	F <sup>+</sup>
					H <sub>2</sub> O NaOH al 20%	U U	U U	U U	U U	U W
					HCl al 20%	U	U	U	U	U

TABLA V (Continuación)

Ejemplo

Nº	Composición de barniz	NCO:OH	Tiempo de crisol	Estabil
5.	2,5 g de sustancia 20, tabla IV			H <sub>2</sub> O
	3,42g de solución de isocianato	1,1:1	2 días	NaOH al
	3,5 g de acetato de etilo			
10.	1 g de trietilamina al 0,01 % en acetato de etilo (0,001 % en peso)			HCl al
15.	2,5 g de sustancia 21, tabla IV			H <sub>2</sub> O
	3,98g de solución de isocianato	1,5:1	2 días	NaOH al
	4,5 g de acetato de etilo			HCl al
20.	2,5 g de sustancia 14, tabla III			H <sub>2</sub> O
	4,6 g de solución de isocianato	1,2:1	6 días	NaOH al
	3,5 g de acetato de etilo			
	1 g de solución de trietilamina en acetato de etilo (0,001% en peso)			HCl al



o de crisol	Estabilidad		5'	15'	30'	1 <sup>h</sup>	3 <sup>h</sup>
	H <sub>2</sub> O	100°C	U	U	U	U	U
dias	NaOH al 20%	100°C	U	U	U	U	U
	HCl al 20%	100°C	U	U	U	U	U
	H <sub>2</sub> O	100°C	U	U	U	U	U
dias	NaOH al 20%	100°C	U	U	U	U	W <sup>+++</sup>
	HCl al 20%	100°C	U	U	F	F <sup>+</sup>	F <sup>+</sup>
	H <sub>2</sub> O	100°C	U	U	U	U	U
dias	NaOH al 20%	100°C	U	U	U	U	W
	HCl al 20%	100°C	U	U	U	U	U



TABLA V (Continuación)

Ejemplo	Nº	Composición de barniz	NCO:OH	Tiempo de crisol	Estabilidad	5'	15'	30'	h 1	h 3
5.	8	2,5 g de substancia 16, tabla III			H <sub>2</sub> O	U	U	U	U	U
		4,0 g de solución de isocianato	1,2:1	4 días	NaOH al 20%	U	U	U	U	U
		3,5 g de acetato de etilo								
10.	1	g de solución de trietilamina al 0,01% en acetato de etilo (0,001% en peso)			HCl al 20%	U	U	U	U	U
15.	9	2,5 g de substancia 15, tabla III			H <sub>2</sub> O	U	U	U	U	W <sup>+</sup>
		4,9 g de solución de isocianato	1,2:1	3 días	NaOH al 20%	U	U	U	U	U
		4,5 g de acetato de etilo			HCl al 20%	U	U	U	U	U
20.	10	2,5 g de substancia 18, tabla III			H <sub>2</sub> O	U	U	U	U	U
		3,85 g de solución de isocianato	1,1:1	7 días	NaOH al 20%	U	U	U	U	U
		4,5 g de acetato de etilo			HCl al 20%	U	U	U	U	U
25.	11	2,5 g de una mezcla de la substancia 9, tabla III y de la substancia 19, tabla IV, en la proporción 1:1	1,1:1	3 días	H <sub>2</sub> O	U	U	U	U	U
		4,1 g de solución de isocianato			NaOH al 20%	U	U	U	U	U
		4,5 g de acetato de etilo			HCl al 20%	U	U	U	U	U

TABLA V (Continuación)

Ejemplo					
Nº	Composición de barniz	NCO:OH	Tiempo de crisol	Estabili	
5.	8	2,5 g de sustancia 16, tabla III		H <sub>2</sub> O	
		4,0 g de solución de isocianato	1,2:1	4 días	NaOH al
		3,5 g de acetato de etilo			
10.	1 g de solución de trietilamina al 0,01 % en acetato de etilo (0,001 % en peso)			HCl al	
15.	9	2,5 g de sustancia 15, tabla III		H <sub>2</sub> O	
		4,9 g de solución de isocianato	1,2:1	3 días	NaOH al
		4,5 g de acetato de etilo			HCl al
20.	10	2,5 g de sustancia 18, tabla III		H <sub>2</sub> O	
		3,85g de solución de isocianato	1,1:1	7 días	NaOH al
		4,5 g de acetato de etilo			HCl al
25.	11	2,5 g de una mezcla de la sustancia 9, tabla III y de la sustancia 19, tabla IV, en la proporción 1:1	1,1:1	3 días	H <sub>2</sub> O
		4,1 g de solución de isocianato			NaOH al
		4,5 g de acetato de etilo			HCl al



ción)

OH	Tiempo de crisol	Estabilidad		5'	15'	30'	1 <sup>h</sup>	3 <sup>h</sup>
		H <sub>2</sub> O	100°C	U	U	U	U	U
1	4 días	NaOH a1 20%	100°C	U	U	U	U	U
		HCl a1 20%	100°C	U	U	U	U	U
		H <sub>2</sub> O	100°C	U	U	U	U	W <sup>c</sup>
1	3 días	NaOH a1 20%	100°C	U	U	U	U	U
		HCl a1 20%	100°C	U	U	U	U	U
		H <sub>2</sub> O	100°C	U	U	U	U	U
1	7 días	NaOH a1 20%	100°C	U	U	U	U	U
		HCl a1 20%	100°C	U	U	U	U	U
		H <sub>2</sub> O	100°C	U	U	U	U	U
1	3 días	NaOH a1 20%	100°C	U	U	U	U	U
		HCl a1 20%	100°C	U	U	U	U	U



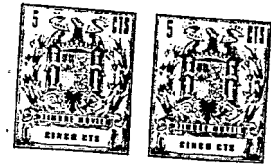
TABLA V (Continuación)

Ejemplo

Nº	Composición de barriz	NCO:OH	Tiempo de crisol	Estabilidad	5'	15'	30'	h 1	h 3
5.	1.2 2,5 g de una mezcla de la substancia 9, tabla III, y de la substancia 20, tabla IV, en la proporción 1:1	1:1	3 días	H <sub>2</sub> O	U	U	U	U	U
10.	3,6 g de solución de isocianato 3,5 g de acetato de etilo 1 g de solución de trietilamina al 0,01% en acetato de etilo (0,001 % en peso)			NaOH al 20%	U	U	U	U	U
15.	1.3 2,5 g de substancia 10, tabla III 3,7 g de solución de isocianato N 4,5 g de acetato de etilo	1,5:1	7 días	H <sub>2</sub> O NaOH al 20% HCl al 20%	U U U	U U U	U U U	U U U	U U U

TABLA V (Continuación)

Ejemplo		Nº	Composición de barniz	NCO:OH	Tiempo de crisol	Estabili
5.	12	2,5 g de una mezcla de la sustancia 9, tabla III, y de la sustancia 20, tabla IV, en la proporción 1:1	1:1	3 días	H <sub>2</sub> O	
		3,6 g de solución de isocianato				
	10.	3,5 g de acetato de etilo			NaOH al	
		1 g de solución de trietilamina al 0,01% en acetato de etilo (0,001 % en peso)			HCl al	
15.	13	2,5 g de sustancia 10, tabla III			H <sub>2</sub> O	
		3,7 g de solución de isocianato N	1,5:1	7 días	NaOH al	
		4,5 g de acetato de etilo			HCl al	



Tempo de crisol	Estabilidad		5'	15'	30'	1 <sup>h</sup>	3 <sup>h</sup>
3 dias	H <sub>2</sub> O	100°C	U	U	U	U	U
	NaOH al 20%	100°C	U	U	U	U	U
	HCl al 20%	100°C	U	U	U	U	U
7 dias	H <sub>2</sub> O	100°C	U	U	U	U	U
	NaOH al 20%	100°C	U	U	U	U	U
	HCl al 20%	100°C	U	U	U	U	U



- Con las mezclas obtenidas según este invento pueden lograrse revestimientos de buena adherencia, de color estable y, según la combinación, ajustables a la finalidad de empleo, sobre metales, madera, caucho, plásticos, géneros textiles y papel. Los revestimientos se distinguen por buena contextura, brillo y resistencia al frote. Es muy notable su gran resistencia a los agentes químicos hidrolizantes, junto a una amplia resistencia al amarilleo. Al mismo tiempo, los revestimientos que tienen por base como componente provisto de grupos hidroxílicos un producto de adición de óxido de etileno, y en particular de óxido de propileno, de los productos de hidrogenación de los compuestos de adición de fenol a alcoholes y ácidos carboxílicos insaturados y de peso molecular elevado, o respectivamente a sus ésteres, con alcoholes inferiores de 1 a 4 átomos de se distinguen por una resistencia sumamente alta a los agentes químicos y asimismo por buena elasticidad y estabilidad cromática.
- 5.
- 10.
- 15.

= . =

35 0836



N O T A

5. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la demanda de patente alemana nº 61 817 IVc/ 22h del 10 de febrero de 1967.

10. 1.- Procedimiento para la preparación de recubrimientos de poliuretano, caracterizado por hacerse reaccionar con poliisocianatos dioles y polioles alifático-cicloalifáticos obtenidos por hidrogenación de productos de adición de fenoles o derivados fenólicos a:

15. A) alcoholes con 10 a 48 átomos de carbono, insaturados, de cadena lineal o ramificada y que eventualmente pueden estar alcoxlados, o a

B) ácidos carboxílicos con 10 a 48 átomos de carbono, insaturados y de cadena lineal o ramificada, así como a sus ésteres con alcoholes inferiores de 1 a 4 átomos de carbono,

20. y/o productos de reacción de estos dioles y polioles alifático-cicloalifáticos con óxido de etileno u óxido de propileno.

25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacerse reaccionar con poliisocianatos productos de adición hidrogenados de fenoles o derivados fenólicos a alcoholes grasos o ácidos grasos insaturados, obtenidos de grasas, aceites y ceras naturales, o respectivamente a sus ésteres con alcoholes inferiores de 1 a 4 átomos de carbono, y/o

35



productos de reacción con óxido de etileno u óxido de propileno de los productos de adición hidrogenados.

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacerse reaccionar con poliisocianatos productos de adición hidrogenados de fenoles o derivados fenólicos a alcoholes grasos o ácidos grasos dímeros insaturados, o respectivamente a sus ésteres con alcoholes inferiores de 1 a 4 átomos de carbono, y/o productos de reacción con óxido de etileno u óxido de propileno de los productos de adición hidrogenados.

15. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por hacerse reaccionar con poliisocianatos productos de adición en los que la adición de los fenoles o derivados fenólicos a los alcoholes insaturados, ácidos carboxílicos insaturados o respectivos ésteres se ha realizado en presencia de silicatos ácidos de aluminio, a temperaturas de 100 a 250° C, y/o sus productos de reacción con óxido de etileno u óxido de propileno.

20. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por hacerse reaccionar con poliisocianatos productos de adición hidrogenados de 1 a 6 moles de óxido de propileno con productos de adición de fenoles o derivados fenólicos a:

25. A) alcoholes con 10 a 48 átomos de carbono, insaturados, de cadena lineal o ramificada y que eventualmente pueden estar alcoxilados, o a

B) ácidos carboxílicos con 10 a 48 átomos de carbono, in-



saturados y de cadena lineal o ramificada, así como a sus ésteres con alcoholes inferiores de 1 a 4 átomos de carbono.

5. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por hacerse reaccionar con poliisocianatos productos de reacción de 1 a 6 moles de óxido de propileno con productos de adición hidrogenados de fenoles o derivados fenólicos a:

10. A) alcoholes con 10 a 48 átomos de carbono, insaturados, de cadena lineal o ramificada y que eventualmente pueden estar alcoxilados, o a

15. B) ácidos carboxílicos con 10 a 48 átomos de carbono, insaturados y de cadena lineal o ramificada, así como a sus ésteres con alcoholes inferiores de 1 a 4 átomos de carbono.

20. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por hacerse reaccionar con poliisocianatos una mezcla que, además de los dioles y polioles alifático-cicloalifáticos mencionados en las reivindicaciones 1 a 6 anteriores, contiene trimetilolpropano en cantidad de 0,5 a 1,5 % en peso respecto al total de la preparación.

25. 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por hacerse reaccionar con poliisocianatos una mezcla que, además de los dioles y polioles alifático-cicloalifáticos y eventualmente el trimetilolpropano mencionados en las reivindicaciones 1 a 7 que anteceden, contiene complementariamente, como acelerador, 0,001 a 0,1 % en peso de trietila-



mina, respecto al total de la preparación.

9.- Procedimiento para preparar revestimientos de poliuretano.

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

Madrid, a 9 de febrero de 1.968

p.a.

Firmado: JOSE RODRIGUEZ