



PATENTE DE INVENCION

SECCION: TECNICA

ASOCIACION I.P.C.

CLASE C 08 / H 01

SUBCLASE H / B

Ref: La A 11 665-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la preparación de recubrimientos y revestimientos a base de cianatos aromáticos.

=====

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

=====

Por la patente alemana 1.190.184 se conoce el preparar las politriazinas de alto peso molecular polimerizando los cianatos aromáticos polifuncionales a temperatura elevada. Los productos de alto peso molecular, así obtenidos, se destacan, por ejemplo, por una

5.



estabilidad digna de mención y poseen altos puntos de reblandecimiento.

- Los ensayos encaminados a preparar a partir de cianatos aromáticos polifuncionales revestimientos y recubrimientos sobre distintas bases, en analogía a los procedimientos de recubrimiento conocidos, no condujeron sin embargo al éxito deseado. Aquí se preparan masas de sintetización compuestas de una mezcla de los cianatos aromáticos polifuncionales con materiales de carga pulverulentos, por ejemplo,
5. harina de cuarzo, harina de pizarra, arena, así como materiales de carga fibrosos, tales como amianto, fibras textiles ó de vidrio y éstas se aplicaron por sinterización fluidizada, pulverización ó pulverización electrostática sobre distintas bases, también como soluciones preparadas de los cianatos aromáticos polifuncionales en disolventes y estas soluciones se aplicaron sobre las bases por inmersión, pulverización ó aplicación para obtener después de evaporar el disolvente y cochar a temperatura más elevada los revestimientos y recubrimientos.
 - 10.
 - 15.
 20. Se ha demostrado sin embargo que esta forma de elaboración de los cianatos polivalentes es de difícil reproducción y en una serie de cianatos no conduce a las propiedades óptimas de los recubrimientos que se forman. La razón para ello consiste principalmente en que los cianatos, antes de pasar al material sintético ó compacto, a temperatura más elevada, pasan por una fase intermedia de baja viscosidad. En este estado del proceso se descuelga la masa frecuentemente de las bases siempre que ésta tenga una muy pequeña inclinación con relación a la horizontal. Por esta razón, el recubrimiento obtenido resulta muy desigual en el espesor de ca-
 - 25.
 - 30.



pa y en muchos lugares totalmente insuficiente, mientras que por otro lado el material aún sin polimerizar gotea en el horno.

- Sorprendentemente se ha descubierto que se evitan las dificultades si los cianatos polifuncionales a emplear, antes de la aplicación sobre las bases a recubrir, se someten a un tratamiento térmico previo, dando lo mismo si el tratamiento previo térmico se efectúa antes ó después de agregar los materiales de carga en caso dado a emplear simultáneamente.
- 5.
- 10.

- El objeto de la invención es, por lo tanto, un procedimiento para la preparación de recubrimientos y revestimientos. El procedimiento se caracteriza porque los cianatos aromáticos polifuncionales, antes de aplicarlos sobre la base a revestir ó bien a recubrir, se someten a un tratamiento previo térmico a 50 - 200°C y el prepolímero así obtenido se aplica, en forma en sí conocida, sobre las bases y a continuación se calienta a temperaturas de 120 - 300°C.
- 15.

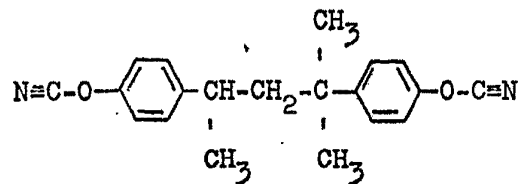
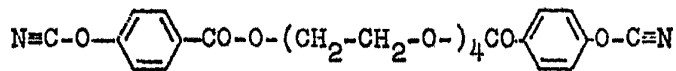
- Los cianatos sufren durante el tratamiento térmico previo un estado intermedio que a temperatura ambiente es sólido, pero aún fundible ó altamente viscoso. El material se puede emplear en esta forma - denominada a continuación como estado B - como resina monocomponente para la preparación de recubrimientos y revestimientos. Ahora ya no se observa la presencia del estado de baja viscosidad, que conduce a las mencionadas dificultades.
- 20.
- 25.

- Como productos de partida para el procedimiento de la presente invención entran en consideración los cianatos aromáticos polifuncionales arbitrarios, tal y como se pueden obtener, por ejemplo, según las patentes alemanas
- 30.



5 AGO. 1964

- 1.195.764, 1.248.667 y 1.248.668 ó bien como se mencionan en la patente alemana 1.190.184. Los cianatos aromáticos polifuncionales se pueden utilizar solos ó en mezcla entre sí. Como compuestos que entran en consideración según la presente invención sean mencionados, por ejemplo, 4,4-diciana-nato-difenil-dimetilmetano, m- ó p-fenilendicianato y los distintos diciananaftalenos, dicianatodifenilsulfona ó también los cianatos con cadenas más largas entre dos núcleos aromáticos, por ejemplo, los cianatos de las fórmulas



10. También han demostrado ser muy adecuados los cianatos polifuncionales del tipo Novolak, tal y como se obtienen fácilmente, por ejemplo, según la publicación de la solicitud de patente alemana 1.251.023 a partir de las novolacas y clorociano.
15. La temperatura de reacción y el tiempo de reacción en el tratamiento térmico previo, antes de la aplicación sobre las bases a recubrir ó revestir, depende de la clase del cianato de partida empleado y de la presencia de sustancias de efecto catalítico y pueden oscilar entre amplios márgenes. Por regla general se emplean temperaturas de reacción de 50 - 200°C, preferentemente de 50 - 150°C. Al emplear 4,4-diciananato-difenil-dimetilmetano, por ejemplo, el trata-
- 20.

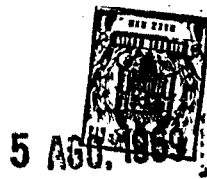


miento térmico previo sin catálisis, se puede realizar, a temperaturas entre 50 y 150°C con una duración de 5 minutos hasta 12 horas.

- Los tiempos de reacción y las temperaturas de reacción en el tratamiento térmico previo se pueden disminuir mediante sustancias de efecto acelerador, de manera que se dá preferencia al empleo simultáneo de catalizadores de trimerización para el tratamiento térmico previo. Como catalizadores de trimerización se emplean convenientemente aquellas sustancias que ya han sido mencionadas en la patente alemana 1.190.184 como catalizadores fomentadores de la trimerización, por ejemplo, ácidos, bases, sales, por ejemplo los compuestos de fósforo, aminas.
- 5.
- 10.

- La ulterior elaboración del cianato, presente por el tratamiento térmico previo en el estado B, se realiza según los procedimientos conocidos. Así, se puede disolver por ejemplo el policianato transformado por el tratamiento térmico previo en el estado B en disolventes orgánicos tales como acetona, metiletilcetona, ésteres tales como el acetato, glicolmonometileteracetato. Las soluciones se pueden aplicar, por ejemplo, por inmersión, pulverización ó aplicación sobre las bases y después de evaporar el disolvente co- churar los objetos, en caso dado en presencia de catalizadores de trimerización, entre 120 y 250°C en el horno de calentamiento.
- 15.
- 20.
- 25.

- Formas de ejecución ventajosas y frecuéntemente utilizadas del procedimiento de la presente invención consisten, por ejemplo, en mezclar los cianatos aromáticos polifunciona- les antes ó después del tratamiento térmico previo, con mate- riales de carga pulverulentos ó fibrosos ó agentes de refuer-
- 30.



5 AGO. 1962

zo, ó también en agregar disolventes a los cianatos aromáticos polifuncionales antes, durante ó después del tratamiento térmico previo. Así, por ejemplo, se puede agregar a la solución, después de disolver los prepolímeros en disolventes, materiales de carga, pigmentos y colorantes, tal y como es frecuente en la técnica de las lacas.

5.

Además, se puede desmenuzar el policianato presente en el estado B y mezclarlo con materiales de carga y pigmentos, tales como, por ejemplo, óxido de hierro pardo, dióxido de titanio, sulfato de bario, harina de pizarra.

10.

La mezcla obtenida se puede cargar también, por ejemplo, en un baño de sinterización fluidizado en la que se sumergen los objetos a recubrir. Convenientemente se calientan los objetos antes de su introducción en el baño de sinterización fluidizado a temperaturas entre 150 y 300° C.

15.

También se puede proceder pulverizando la mezcla del policianato en estado B con material de carga sobre los objetos calentados. Asimismo es posible pulverizar el polvo mediante pulverización electrostática sobre materiales conductores que tengan ó bien temperatura ambiente normal ó temperatura más elevada.

20.

Para lograr las propiedades óptimas de los revestimientos y recubrimientos obtenidos, es necesario calentar éstos, después de la aplicación, por regla general a temperaturas entre 120 y 300° C, pudiendo encontrarse el tiempo de reacción entre pocos minutos hasta algunas horas.

25.

Los revestimientos y recubrimientos obtenidos se destacan por una elevada adherencia sobre las distintas bases y poseen una excelente resistencia química contra los productos químicos y disolventes, son excelentes aislantes

30.

5 AGO



eléctricos y muestran una elevada dureza que la mantienen también a temperaturas elevadas, de manera que se pueden emplear especialmente como recubrimientos superficiales estables al calor.

5. Naturalmente es posible y frecuentemente ventajoso agregar a los cianatos aromáticos polifuncionales antes ó después del tratamiento previo otros compuestos, tales como por ejemplo, reblandecedores, agentes protectores contra las llamas, polímeros, policondensados, productos de poli-condensación para modificar las propiedades de los recubrimientos y revestimientos obtenidos.

Ejemplo 1

2,2-bis-(4-cianatofenil)-propano se calienta a 120°C y de esta manera se funde.

15. Después se mantiene la fusión durante 48 horas a esta temperatura. Después de enfriar la fusión a temperatura ambiente se obtiene una resina sólida (estado B). Esta se moltura a una granulometría de 0-80 μ y se pulveriza electrostáticamente. Las partículas se cargan negativamente;
20. la tensión aplicada asciende a 30 kV; el aire transportador está bajo una presión de 1 atm. y fluye en una cantidad de 14 l/h a través del lecho fluido de la instalación pulverizadora.

25. El espesor de película logrado sobre chapa de hierro como base a revestir, asciende después de cocer a 40 μ m. Se cocer durante 30 minutos a 150°C. La película resultante se destaca por brillo, dureza y buena adhesión.

Ejemplo 2

30. 100 partes en peso de 2,4-bis-(4-cianatofenil)-2-metilpentano se mezclan con 0,2 partes en peso de endoetilen-



piperazina y la mezcla se calienta bajo agitación a 130°C. La mezcla se mantiene agitando constantemente durante otras 5 horas a esta temperatura. Después de enfriar la fusión a temperatura ambiente se obtiene una resina sólida (estado B) que se sigue elaborando bajo las condiciones indicadas en el ejemplo 1.

5.

El recubrimiento obtenido muestra propiedades similares como las del ejemplo 1 con la diferencia de tener una mayor elasticidad.

10.

Ejemplo 3

Se prepara una solución al 50 % en peso de policianoato que se encuentra en el estado B a base de 4,4'-dicianato-difenil-dimetilmetano según el ejemplo 1 en una mezcla de xileno/metilisobutilcetona (1:1 proporción en peso). 100 partes en peso de esta solución se combina con 50 partes en peso de una solución al 50 % en peso de un éster de ácido adípico y dietilenglicol con un contenido de 1,4 % en peso en grupos hidroxilo libres, en etilglicolacetato y a continuación se aplica sobre chapas de hierro; el espesor de las películas secas asciende a unos 40 µm.

15.

20.

Después de ventilar durante 1/2 hora se cocura durante 15 minutos a 200°C. Se forman películas de muy buena dureza superficial y excelente elasticidad (valor Erichsen 9,5) que se mantiene también bajo envejecimiento artificial, por ejemplo, 3 días a 60°C.

25.

Ejemplo 4

Una solución al 30 % de la resina fenólica que contiene grupos cianato (preparada según DAS 1.251.023) con un peso molecular de aproximadamente 600 - 1500 en acetona se calienta bajo agitación durante 30 minutos a 50°C. Después

30.



- se aplica la solución sobre chapas de dinamo que a continuación se pasan a través de un horno de paso para evaporar la acetona. A continuación ó más tarde se calientan las chapas durante 10 minutos a 200°C. Se obtienen recubrimientos resistentes a la presión bajo calor, de buena adhesión y de buen aislamiento eléctrico. Si las chapas se colocan antes de su calentamiento una encima de la otra en varias capas y durante el calentamiento a 200°C se someten a presión, se sueldan formando un paquete de chapas que es muy adecuado como material de núcleo electromagnético y que también a temperaturas de servicio elevadas, alrededor de 180°C se mantienen juntas igual de bien que a temperatura ambiente.
5. 10.

Ejemplo 5

15. 100 partes en peso de la resina obtenida según el ejemplo 1 de 4,4'-dicianato-difenil-dimetilmetano se disuelven en 100 partes en peso de cresol. A la solución se agregan 500 partes en peso de una solución cresólica al 40 % de un poliéster de ácido tereftálico, etilglicol y glicerina con un contenido en grupos hidróxilo de un 5 % y un punto de reblandecimiento de 74°C. A la mezcla se le agregan 1,5 partes en peso de butilato de titanio, se agita bien y se diluye con 210 partes en peso de cresol.
- 20.

- La solución así obtenida se emplea para revestir alambre de cobre de 0,7 mm de espesor en una máquina de lacar alambres con rascador de tobera y un horno vertical de 4 m de longitud. Con una temperatura del horno de 380°C y una velocidad de pasada del alambre de cobre de 7 m/min. se obtiene un revestimiento de laca duro, elástico, eléctricamente muy buen aislante que tampoco reblandece a 330°C.
25. 30.



5 AGO. 1969

Ejemplo 6

- 100 partes en peso de la resina obtenida según el ejemplo 1 de 4,4'-dicianato-difenil-dimetilmetano se disuelven en 100 partes en peso de una mezcla de disolventes de partes iguales de xileno y tolueno. A la solución se agregan 20 partes en peso de un poliéster obtenido de ácido adípico, y 2,2-dimetilpropandiol-(1,3) con un contenido en grupos hidroxilo de un 1,2 % y 0,5 partes en peso de dimetilbencilamina.
5. La solución así obtenida sirve como laca de inmersión para bobinados eléctricos.
10. Después de sumergir el arrollamiento se cocura éste durante 60 minutos a 120°C y durante 60 minutos a 140°C en un armario calentador. Se forma un arrollamiento sólidamente aglutinado y revestido que también a 180°C muestra una coesión mecánica buena y resiste las solicitudes mecánicas tales como los esfuerzos de flexión. El aislamiento eléctrico del revestimiento es bueno.
15. - N O T A -
20. 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 fecha 6 de agosto de 1968, bajo el número P 17 69 920.6, 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 20 años
25. .
- 30.



5 AUG 1969

en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE RE CUBRIMIENTOS Y REVESTIMIENTOS A BASE DE CIANATOS AROMATI- COS; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- Procedimiento para la preparación de recubri- mientos y revestimientos a base de cianatos aromáticos, ca racterizado porque cianatos aromáticos polifuncionales an- tes de la aplicación sobre la base a revestir ó a recubrir, se someten a un tratamiento térmico previo a 50 - 200°C y el prepolímero así obtenido se aplica en forma conocida so 10. bre las bases y a continuación se calienta a temperaturas de 120 a 300°C.

15. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac- terizado porque a los cianatos aromáticos polifuncionales, antes ó después del tratamiento térmico previo, se les agre ga agentes de carga ó de refuerzo pulverulentos ó fibrosos.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque a los cianatos aromáticos polifuncio- nales, antes, durante ó después del tratamiento térmico pre 20. vio, se les agrega disolventes.

20. 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el tratamiento térmico previo de los cianatos se efectúa en presencia de catalizadores de trime- rización de cianato.

25. 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque a los cianatos aromáticos polifuncioa les, antes ó después del tratamiento térmico, se les agrega reblandecedores, agentes protectores contra las llamas, po- límeros, policondensados ó productos de poliadición.



6ª.- Procedimiento para la preparación de recubrimientos y revestimientos a base de cianatos aromáticos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5 AGO. 1969

Madrid

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GÓMEZ ACEDO Y MODER
Dr. P. Fernando A. GARCIA BRAVO