

P.- 43.955

2167 Pat D

379361

Memoria descriptiva

SECCION INTERNACIONAL 23 JUN 1970
CLASIFICACION: C.09
SUSCLASE D



para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de REICHHOLD-ALBERT-CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

entidad / de nacionalidad alemana

con domicilio en Iversstr. 57, Hamburgo, República Federal
Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTRUCTURAS PLANAS A PARTIR DE COMPUESTOS POLIHIDROXILICOS"

(Clase Internacional C09d)

21.5.70.



Se han conocido numerosas propuestas para preparar barnices estables frente a los disolventes y estables frente a los álcalis por reacción de poliisocianatos y copolímeros que contienen grupos hidroxilo, y transformarlos en estructuras planas. En la DAS 1.247.006 se describe un procedimiento para la producción de estructuras planas resistentes a los álcalis según el procedimiento de poliadición de poliisocianato, que se obtienen a partir de copolímeros que contienen grupos hidroxilo y poliisocianatos, los cuales sin embargo después de un tiempo de reacción de 3 a 4 días a 20°C no son suficientemente estables frente al agua. Estos revestimientos obtenidos según este procedimiento conocido no son apropiados por lo tanto como barnices de recubrimiento superior para barnizados externos estables frente a las condiciones climáticas, dado que después de un cortísimo tiempo aparece formación de ampollas y disminuye la resistencia de adherencia del barniz sobre los diferentes substratos metálicos, y por consiguiente el barniz se desprende del substrato.

También es sabido que los compuestos poli-hidroxílicos de polioles con poliisocianatos han de ser endurecidos con el fin de obtener revestimientos de barniz reticulados con buenas propiedades de estabilidad. Estas combinaciones muestran también una estabilidad frente al agua demasiado pequeña y menor estabilidad frente a las condiciones climáticas de las capas de barniz totalmente endurecidas.

La misión del presente invento es poner a disposición un procedimiento y un barniz de reacción para la producción de estructuras planas resistentes a los ál-



calis según el procedimiento de poliadición de poliisocianato, teniendo, sin embargo, las estructuras planas obtenidas propiedades considerablemente mejoradas en diferentes aspectos. A estas pertenece el hecho de que el barniz aplicado sobre un substrato metálico se debe endurecer totalmente después de secado en aire durante 3 a 4 días a temperaturas de alrededor de 20°C, de tal modo que la película ya no se hinche bajo la acción del agua y tampoco pueda ser eliminada mecánicamente por rascado, incluso cuando la película es sometida al agua durante corto tiempo a temperaturas de 50 a 70°C.

El presente invento concierne a un procedimiento para la producción de estructuras planas a partir de compuestos polihidroxílicos a base de copolímeros que contienen grupos hidroxilo y de compuestos vinil-aromáticos copolimerizados, así como poliisocianatos en disolventes sin átomos de hidrógeno activos, por configuración con eliminación del disolvente, caracterizado por que se emplea

A. 70 a 94% en peso de copolímeros que contienen grupos hidroxilo preparados a partir de:

a) 38 a 70% en peso de estireno o alcohilestireno, cuyos grupos alcohilo tienen 1 a 3 átomos de carbono o una mezcla de dichos grupos alcohilo.

b) 0 a 25% en peso de ésteres de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico, que en el radical alcohol saturado contienen 1 a 12 átomos de carbono.

c) 3 a 15% en peso de un ácido monocarboxílico o dicarboxílico alfa,beta-etilénicamente insaturado.

y por reacción con esterificación con

30
21.5.70.



5 d) 10 a 40% en peso de ésteres glicidílicos de ácidos alfa-alcoholalcanmonocarboxílicos y/o ácidos alfa, alfa-dialcoholalcanmonocarboxílicos con la siguiente fórmula empírica $C_{12-14}H_{22-26}O_3$, debiendo completarse las cantidades de los compuestos a) hasta d) hasta 100% en peso, y

B. 6-30% en peso de poliisocianato orgánico, debiendo proporcionar A y B conjuntamente valores numéricos de 100% en peso.

10 Una forma de realización especial del invento está caracterizada por que se emplean:

A. 75 a 90% en peso de copolímeros que contienen grupos hidroxilo preparados a partir de

15 a) 45-60% en peso de estireno o viniltolueno,
b) 0 a 20% en peso de acrilato y/o metacrilatos de monoalcoholes saturados con 1 a 12 átomos de carbono.

c) 5 a 10% en peso de ácido acrílico o metacrílico.

20 d) 15 a 35% en peso de ésteres glicidílicos de ácidos alfa-alcoholalcanmonocarboxílicos y/o ácidos alfa, alfa-dialcoholalcanmonocarboxílicos, con la siguiente fórmula empírica: $C_{12-14}H_{22-26}O_3$, debiendo completarse las cantidades de los compuestos a) hasta d) hasta 100% en peso y,

25 B. 10 a 25% en peso de poliisocianato, orgánico, debiendo proporcionar A y B conjuntamente valores numéricos de 100% en peso.

30 Una forma de realización especialmente preferida del invento está caracterizada por que se emplean:

21.5.70.



A. 80 a 90% en peso de copolímeros que contienen grupos hidroxilo preparados a partir de:

a) 50 a 60% en peso de estireno

b) 10 a 22% en peso de acrilato de butilo o metacrilato de butilo.

c) 6,6% en peso de ácido acrílico u 8% en peso de ácido metacrílico,

d) 22% en peso de ésteres glicidílicos de ácidos alfa-alcoholalcanmonocarboxílicos y/o ácido alfa, alfa-dietilalcanmonocarboxílico con la siguiente fórmula empírica $C_{12-14}H_{22-26}O_3$, debiendo completarse las cantidades de los compuestos a) hasta d) hasta 100% en peso, y

B. 10 a 20% en peso de triisocianato orgánico, que se había obtenido por reacción de 3 moles de hexametilén diisocianato y 1 mol de agua, debiendo proporcionar A y B valores numéricos de 100% en peso.

El invento concierne también a un barniz de reacción, que resulta por reunión de los componentes A y B ya citados.

En calidad de disolvente para la preparación de los copolímeros son apropiados aquellos que no contienen ningún átomo de hidrógeno activo, por ejemplo alcohol bencenos, tales como tolueno, xileno, ésteres tales como acetato de etilo, acetato de butilo, éter-ésteres de dioles tales como acetato de metilglicol o acetato de etilglicol. En calidad de componentes a) es muy apropiado estireno seguido por alfa-, orto-, meta-, y para-metilestireno así como estirenos halogenados. Incorporados en la polimerización comunican a las estructuras planas una elevada estabilidad frente a la saponificación y una buena ab-



sorción de pigmento.

Para los barnices de reacción preparados según el invento es indispensablemente necesario que el contenido de estireno, de alfa-, orto-, meta- y para-metiles

5 tireno así como de estireno halogenado, solos o en mezcla, ascienda al menos a 38% en peso y como máximo a 70% en peso referido a la porción sólida del copolímero, preferiblemente de 45 a 60% en peso. Estas cantidades deben ser empleadas con el fin de comunicar al barniz de reacción

10 el brillo de las películas pigmentadas, la dureza de película, la flexibilidad y las propiedades anticorrosivas. Con un menor contenido de estireno o de alcohilestireno disminuye la dureza de la película. Además, aparece una reducción de la estabilidad frente a los productos químicos y de las propiedades anticorrosivas de las películas

15 obtenidas a partir de los barnices de reacción.

En calidad de componentes b) son apropiados en general acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de butilo,

20 acrilato de isobutilo, acrilato de ter-butilo, acrilato de hexilo, acrilato de octilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de decilo y acrilato de dodecilo. Cuando se utilizan conjuntamente, para su incorporación en la polimerización, ésteres de ácido metacrílico, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, metacrilato de isobutilo, se puede influir favorablemente sobre la estabilidad frente a la luz de los barnizados y sobre la dureza, mientras que cuando se utilizan ésteres de acrilato con 4 a 8 átomos de carbono en el radical de alcohol saturado se influye favorablemente sobre la elasticidad y sobre la

25

30

21.5.70.

379361



resistencia a la flexión, siendo posibles acomodaciones especiales por mezclas adecuadas de acrilatos y/o metacrilatos.

5 El contenido de ésteres de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico que en el radical alcohol saturado contienen 1 a 12 átomos de carbono, debe oscilar en el copolímero solo en los límites de 0 a 25% en peso - referido al contenido de cuerpos sólidos-. Las mejores durezas de película, estabilidades frente a los productos químicos y propiedades anticorrosivas de los barnices de reacción se muestran cuando el contenido de ésteres de ácido acrílico y/o de ésteres de ácido metacrílico, que en el radical alcohol contienen 1 a 4 átomos de carbono, asciende a menos de 10% en peso referido al contenido de cuerpos sólidos en el copolímero. Cuando se eleva la porción del éster de acrilato por encima de 25% en peso aparecen desventajas tales como blandura de la película, susceptibilidad de hinchamiento de la película, mala estabilidad frente a los productos químicos.

20 Como componentes c) se emplean ácido acrílico o ácido metacrílico, ácido maleico o ácido fumárico, solos o en mezcla. Se prefieren ácido acrílico o ácido metacrílico.

25 En calidad de componentes d) se utilizan ésteres glicidílicos de ácidos alfa-alcoholalcanmonocarboxílicos y/o ácidos alfa, alfa-dialcoholalcanmonocarboxílicos con la siguiente fórmula empírica $C_{12-14}H_{22-26}O_3$, solos o en mezcla. Como al radical glicidílico en el éster glicidílico de los ácidos alfa-alcoholalcanmonocarboxílicos y/o ácidos alfa, alfa-dialcoholalcanmonocarboxílicos

30
21.5.70.



5 corresponde la fórmula empírica C_3H_5O , los ácidos alfa-alcoholalcanoicos y alfa, alfa-dialcoholalcanoicos son mezclas de los ácidos monocarboxílicos que contienen una cadena C_9 , C_{10} , y C_{11} . Los procedimientos de preparación para la obtención de los ácidos alfa-alcoholalcanmonocarboxílicos anteriormente citados se basan en los trabajos precusores del doctor H. Koch del Max-Planck-Institut für Kohlenforschung en Mülheim, República Federal Alemana. Según estos, los ácidos alfa-alcoholalcanoicos consti-
10 tuyen una mezcla de ácidos monocarboxílicos C_9 , C_{10} y C_{11} . Los ácidos están enteramente saturados y están muy fuertemente sustituidos en el átomo de carbono en posición alfa. No están presentes ácidos con dos átomos de hidrógeno en el átomo de carbono alfa, y solo 6 a 7% de estos ácidos contienen un átomo de hidrógeno. Además se presenta material cíclico (Deutsche Farben Zeitschrift Heft - 10/16 anualidad página 435).

15 Para los barnices de reacción preparados según el invento es necesario que el contenido de los ésteres glicidílicos incorporados en la polimerización de ácidos alfa-alcoholalcanmonocarboxílicos y/o ácidos alfa, alfa-dialcoholalcanmonocarboxílicos ascienda a 10 hasta 40% en peso, preferiblemente a 15 hasta 35% en peso, referido a la porción de sustancia sólida de en el copolímero. Cuando se emplea 10 a 20% en peso de ésteres glicidílicos incorporado en la polimerización de ácidos alfa-alcoholalcanmonocarboxílicos y/o de ácidos alfa, alfa-dialcoholalcanmonocarboxílicos en el copolímero, el contenido de hidroxilo se encuentra entre 0,7 y 1,4% en peso. Si se emplean dichos copolímeros en combinación con los poliiso-
20
25
30

21.5.70.



5 cianatos, aparece una menor reticulación y por lo tanto una mayor elasticidad de los barnices de reacción. Con ello se logra una elevación de la elasticidad, sin aumentar el contenido de ésteres de ácido acrílico para la elevación de la elasticidad, lo cual tendría como consecuencia las desventajas ya enumeradas.

10 Los barnices de reacción obtenidos muestran por lo tanto todavía muy buenas propiedades anticorrosivas y buenos valores de ensayos de exudación de agua, pero la dureza superficial de la película ha disminuído algo.

15 Si se emplean para la combinación en la preparación del barniz de reacción, los copolímeros que contienen desde 20 hasta 40% en peso, preferiblemente 20 hasta 35% en peso, de ésteres glicidílicos de ácidos de alfa-alcohilalcanmonocarboxílicos y/o de ácidos alfa, alfa-dialcohilalcanmonocarboxílicos, incorporados en la polimerización, referido al contenido de sustancias sólidas en el copolímero, empleándose la cantidad del poliisocianato caracterizado por el contenido en NCO- en cantidades equivalentes correspondiente a los grupos hidroxilo en el copolímero, los barnices de reacción obtenidos a causa de la elevación del contenido de grupos hidroxilo en el copolímero debido a la adición aumentada de poliisocianato, muestran mayores reticulaciones y por lo tanto un aumento de la dureza superficial de la película y también buenas estabilidades de las películas frente a productos químicos y al agua de exudación; sin embargo, disminuye algo la elasticidad de esta película, pero es aún suficiente cuando se aplica sobre substratos rígidos. La disminución de

20
25
30

21.5.70.

elasticidad debe lograrse cuando el barnizado se aplica sobre substratos dilatables o flexibles, tales como por ejemplo cuero, por utilización hasta de 25% en peso de ésteres de ácido acrílico con un radical alcohol de 4 a 12 átomos de carbono.

La reacción para la preparación de los copolímeros empleados en las estructuras planas producidas según el invento tiene lugar haciendo reaccionar los grupos carboxilo de los componentes c) con los grupos glicidilo de los ácidos alfa-alcoholalcanmonocarboxílicos y/o de los ácidos alfa, alfa-dialcoholalcanmonocarboxílicos de los componentes d), de tal modo que, con formación de éster, resulte un grupo hidroxilo libre, que es necesario para la reticulación con los poliisocianatos orgánicos.

La reacción se completa en proporciones equivalentes entre el grupo carboxilo y el grupo glicidilo. Los copolímeros preparados de este modo proporcionan índices de acidez entre 2 y 12, y se prefieren aquellos que están entre 2 y 4.

En calidad de componente B se pueden emplear por ejemplo los siguientes poliisocianatos:

Toluileno-2,4-diisocianato, toluileno-2,6-diisocianato, ciclohexileno-1,4-diisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato, naftileno-1,5-diisocianato, 4,4'-, 4,2-trifenilmetanotriisocianato, 1-(isocianatofenil)-etilisocianato o los xilileno-diisocianatos, diisocianatos sustituidos por flúor, etilenglicoldifeniléter-2,2'-diisocianato, dietilenglicoldifeniléter-2,2'-diisocianato, 1,1'-dinaftileno-2,2'-diisocianato, bifenil-2,4'-diisocianato, bifenil-4,4'-diisocianato, benzofenon-3,3'-diisocianato, fluoren-2,7-diisocianato, antraquinon-2,6-diisocianato, piren-3,8-

30
21.5.70.

25 JU



diisocianato, crisen-2,8-diisocianato, 1-metilbencen-2,4,
6-triisocianato, naftalen-1,3,7-triisocianato, bifenilme-
tan-2,4,4'-triisocianato, trifenilmetan-4,4',4"-triisocia-
nato, 3'-metoxihexan-diisocianato, octan-di-iso-omega,ome-
ga-diisocianato-1,4-dietilbenceno, omega, omega-diisocia-
nato-1,4-dimetilnaftaleno, ciclohexan-1,2-diisocianato,
1-isopropilbencen-2,4-diisocianato, 1-clorobencen-2,4-dii-
socianato, 1-fluorobencen-2,4-diisocianato, 1-nitrobencen
-2,4-diisocianato, 1-cloro-4-metoxi-bencen-2,5-diisociana-
to, azobencen-4,4'-diisocianato, bencenoazonaftalen-4,4'-
diisocianato, difeniléter-2,4-diisocianato y difeniléter-
4,4'-diisocianato; en lugar de los poliisocianatos pueden
encontrar utilización también compuestos que desprenden
poliisocianatos, y además productos de reacción que con-
tienen grupos isocianato de alcoholes polivalentes con po-
liisocianatos, por ejemplo el producto de reacción de 1
mol de trimetilolpropano con 3 moles de toluilen-diisocia-
nato, y además isocianatos trimerizados o polimerizados,
tal como se describen por ejemplo en la memoria de paten-
te alemana 951168.

Además se considera también un producto de
reacción de 1 mol de agua y 3 moles de hexametilendiiso-
cianato con un contenido de NCO de 16 a 17% en peso. Es
especialmente preferido el producto de reacción últimamen-
te citado a base de agua y hexametilendiisocianato. El con-
tenido de NCO del producto de reacción es para una solu-
ción al 75% en xileno/acetato de etilglicol.

La preparación de los copolímeros tiene lugar
por polimerización en disolvente, haciéndose reaccionar
los monómeros a) hasta c) y los ésteres glicidílicos d)

21.5.70.

379361



5 en el recipiente de reacción juntamente con los disolven-
tes, los iniciadores, y eventualmente también en presen-
cia de agentes de interrupción de cadena, transcurriendo
simultáneamente la reacción de condensación y la reacción
de polimerización. En la forma de realización preferida
se disuelve el éster glicidílico en el disolvente y se
añade a ésto a temperatura elevada - aproximadamente 80
hasta 170°C - los monómeros a) hasta c), con los iniciado-
res y agentes de interrupción de cadena, y en condensar-
los y polimerizarlos conjuntamente.

10 En calidad de iniciadores se pueden citar a
modo de ejemplo: compuestos azoicos, compuestos peroxídicos,
por ejemplo peróxido de benzoilo, hidroperóxido de
cumol o peróxido de di-ter-butilo. Por utilización conjun-
ta de agentes de interrupción de cadena tales como mercapta-
nos y aldehidos se puede ajustar el grado de polimeriza-
ción a las condiciones necesarias. Se buscan viscosidades
para concentraciones de resina al 60% en peso en disolven-
tes aromáticos tales como por ejemplo tolueno o xileno o
en éter-ésteres tales como por ejemplo acetato de etilgli-
col, según la escala Gardner-Holdt de K - Z₄. Se prefiere
el margen de viscosidades de U hasta Z₂ a 20°C.

15 Para el procedimiento según el invento se pue-
den emplear solo polímeros con pesos moleculares de apro-
ximadamente 8000-14.000. Estos deben poseer un contenido
de grupos hidroxilo de 0,7 a 3,0, preferentemente de 1,0
a 2,8% en peso. El contenido de grupos hidroxilo se refie-
re a la porción de sustancia sólida en el copolímero.

20 Para el procedimiento según el invento se pue-
den emplear solo polímeros con pesos moleculares de apro-
ximadamente 8000-14.000. Estos deben poseer un contenido
de grupos hidroxilo de 0,7 a 3,0, preferentemente de 1,0
a 2,8% en peso. El contenido de grupos hidroxilo se refie-
re a la porción de sustancia sólida en el copolímero.

30 21.5.70.

La reacción de los copolímeros A que contienen
grupos hidroxilo con los poliisocianatos orgánicos B pue-

23 JUN



de ser realizada en este caso, según la finalidad de utilización de los productos de reacción, con 0,5 hasta 1,1 grupos NCO por grupos hidroxilo. La reacción se lleva a cabo preferiblemente de modo que está presente el poliisocianato orgánico, referido al contenido global de hidroxilo de los componentes presentes en la mezcla de reacción por grupo hidroxilo, en una cantidad de 0,7 a 1,0 grupos isocianato.

Se aplican las mezclas de copolímeros A que contienen grupos hidroxilo que contienen disolvente y de poliisocianato B de la manera más sencilla imaginable, por ejemplo después de añadir agentes auxiliares conocidos, tales como agentes de igualación, pigmentos o colorantes, por pulverización, inmersión, colada, aplicación con brocha u otras medidas apropiadas, sobre los substratos correspondientes y se secan las estructuras planas a la temperatura ambiente; en casos especiales, por ejemplo en el caso de la utilización de agentes que desprenden isocianato puede tener lugar un secado en estufa de los revestimientos, lo cual se ajusta en lo esencial a los substratos utilizados y a las exigencias establecidas por la práctica en cuanto a los revestimientos. También puede ser ventajosa la utilización conjunta de resinas de melamina reactivas. Pueden añadirse las resinas de melamina reactivas por ejemplo en cantidades hasta de 100% en peso, con lo cual se puede observar especialmente una elevación del brillo en la estructura plana.

La reacción y la aplicación de las estructuras planas sobre el substrato tienen lugar en solución. Disolventes apropiados son por ejemplo éster etílico, éster bu

30
21.5.70.



tílico, éter-ésteres de ácido acético, diacetato de dietilglicol, así como compuestos aromáticos, tales como benceno, tolueno o xileno. La concentración de las soluciones puede oscilar dentro de amplios límites y se ajusta en lo esencial a la solubilidad de los componentes. Preferiblemente se utilizan soluciones con un contenido de sustancia sólida de 20 a 80% en peso. Para fines de utilización especiales son interesantes no obstante también soluciones de polímero con un contenido más bajo de grupos hidroxilo, que conduce a una reticulación más débil, por ejemplo para recubrimientos sobre substratos móviles. Tales copolímeros son miscibles en cualquier proporción con los poliésteres y poliéteres que contienen grupos hidroxilo usuales en la práctica, y por lo tanto pueden ser mezclados con estos. También los productos de reacción de tales mezclas con poliisocianatos proporcionan revestimientos resistentes a los álcalis con propiedades similares a las antes descritas, llamando la atención especialmente el tiempo de secado relativamente rápido.

El procedimiento puede ser empleado para la producción de revestimientos o recubrimientos sobre substratos de la más diferente índole, por ejemplo substratos porosos o no porosos, tales como velos textiles, cueros o materiales sintéticos. Se ha de hacer resaltar especialmente la producción de revestimientos sobre madera o metales. En cualquier caso se obtienen revestimientos de elevado brillo, de gran dureza superficial, exentos de poros, elásticos y estables frente a los disolventes, los cuales pueden ser tratados tanto con ácidos inorgánicos fuertes como también con lejías fuertes, sin que los revestimien-

30
21.5.70.

379361



tos sean atacados incluso solo en una medida mínima. Tales revestimientos muestran además una sobresaliente estabilidad frente a las condiciones climáticas y una sobresaliente resistencia al amarilleado.

5 Se ha de hacer resaltar especialmente el hecho de que los revestimientos o recubrimientos producidos sobre chapas de aluminio, en forma de barnizados de una única capa, tienen una excelente resistencia de adherencia. Los revestimientos y recubrimientos pueden ser realizados ventajosamente sobre aluminio, liberando de disolvente al revestimiento, después de la aplicación de los recubrimientos, por un tratamiento a temperatura de 40 a 10 50°C durante aproximadamente 30 minutos, después de lo cual el recubrimiento o el revestimiento están presentes en un estado exento de pegajosidad, de modo que la superficie no absorbe o recoge nada de polvo y tampoco es sensible ya contra impactos u otro tipo de presiones mecánicas, de modo que los objetos barnizados de esta manera pueden ser sometidos a un tratamiento posterior. Después 15 de un endurecimiento de 3 hasta 4 días a la temperatura ambiente se alcanzan entonces las máximas propiedades. Por elevación de la temperatura a 120°C en 30 minutos se 20 alcanzan también las propiedades máximas.

Preparación del copolímero 1.

25 En un matraz equipado con agitador, refrigerador de reflujo y termómetro se calientan a 140°C 528 g de xileno y 268 g de ésteres glicidílicos de ácidos alfa, alfa-dialcoholalcanmonocarboxílicos con la siguiente fórmula empírica $C_{12-14}H_{22-26}O_3$ con un equivalente de epóxido 30 de 240-250, designados en lo que sigue solo como ésteres

21.5.70.



glicídicos de ácidos alfa, alfa-dialcoholalcanmonocarboxílicos, y se añade a esto de modo homogéneo una mezcla consistente en 452 g de estireno, 80 g de ácido acrílico y 12 g de peróxido de di-ter-butilo en el espacio de dos horas, y se polimeriza y condensa a esta temperatura durante aproximadamente 8 hasta 10 horas. El producto proporciona un contenido de cuerpos sólidos de 60% en peso, una viscosidad según Gardner-Holdt de X - Y de la solución al 60% en peso en xileno y un índice de acidez de 4,2. El contenido de grupos hidroxilo asciende a 2,3% en peso, referido a la porción de sustancia sólida en el copolímero.

Preparación del copolímero 2.

De la misma manera que se describe en la preparación del copolímero 1, se calientan a 145°C 528 g de xileno y 181 g de ésteres glicídicos de ácidos alfa, alfa-dialcoholalcanmonocarboxílicos y se añade a esto homogéneamente, en el espacio de dos horas, la siguiente mezcla consistente en 416 g de estireno, 64 g de ácido metacrílico, 139 g de metacrilato de butilo y 10 g de peróxido de di-ter-butilo, y se polimeriza y condensa conjuntamente la mezcla durante aproximadamente 9 hasta 11 horas bajo calentamiento a aproximadamente 140°C. El contenido de cuerpos sólidos es de 60,2% en peso. La viscosidad, medida según Gardner-Holdt en xileno es Z₁-Z₂. El índice de acidez alcanza un valor de 4,9. El contenido de grupos hidroxilo es de 1,56% en peso, referido a la porción de sustancia sólida en el copolímero.

Preparación del copolímero 3.

De la misma manera que se describe en la preparación del copolímero 1, se calientan a 140°C 528 g de

30
21.5.70.



xileno, 180 g de ésteres glicidílicos de ácidos alfa, alfa-dialcoholalcanmonocarboxílicos, y se añade a esto homogeneamente en dos horas la siguiente mezcla: 452 g de estireno, 54 g de ácido acrílico, 113 g de acrilato de butilo y 10 g de peróxido de di-ter-butilo.

Después de polimerización y condensación conjuntas durante 8 hasta 10 horas a 140-150°C, el contenido de cuerpos sólidos de la solución asciende a 60,4% en peso, mientras que el índice de acidez tiene un valor de 3,6 y la viscosidad, medida en xileno, de acuerdo con Gardner-Holdt es de Y. El contenido de grupos hidroxilo es de 1,5% en peso referido a la porción de sustancia sólida en el copolímero.

Ejemplo 1. Barniz de reacción a base de 80,3% en peso de copolímero y 19,7% en peso de triisocianato orgánico, ambos referidos al contenido de cuerpos sólidos.

I:) 534 g de solución del copolímero de 1-xileno (cuerpos sólidos disueltos 60% en peso) son empastados con 600 g de dióxido de titanio (rutilo), 200 g de xileno y 100 g de acetato de etilglicol para formar un barniz.

II:) 150 g de la precedente carga para barnices pigmentada I, que contiene el copolímero 1, 61,5 g de solución no pigmentada del copolímero 1-xileno (cuerpos sólidos disueltos 60% en peso) y 23,1 g de una solución al 75% en peso de un triisocianato con un contenido de NCO de 16,5 a 17,0% en peso disuelto en una mezcla de xileno/acetato de etilglicol 1:1, que se ha obtenido por reacción de 3 moles de hexametildiisocianato y 1 mol de agua, son diluidos con xileno hasta una viscosidad apta para pulverización, y son aplicados sobre chapas de alumi

30
21.5.70.



17,7 g de una solución a 75% en peso de un triisocianato descrito en el ejemplo 1 con un contenido de NCO de 16,5-17% en peso disuelto en una mezcla de xileno/aceta- to de etilglicol 1:1, que se ha obtenido por reacción de 3 moles de hexametilendiisocianato y 1 mol de agua, son diluidos con xileno hasta una viscosidad apta para la pulverización, y son aplicados sobre chapas de aluminio o chapas de acero con un espesor de capa de película se- ca de 40 a 50 μ , y son secados en aire. El barnizado es secado en estufa a 130°C también en otro ensayo más. La dureza de péndulo de la película secada en aire a 20°C es, después de 3 días de 97, después de 7 días de 122 y después de 14 días de 145 segundos. La estabilidad frente al agua ensayada como en el Ejemplo 1 proporciona los si- guientes resultados:

No es posible ningún hinchamiento ni ninguna eliminación por rascado con la uña del dedo de la pelícu- la todavía caliente.

Un barniz secado en estufa a 130°C en 30 mi- nutos sobre una chapa de hierro fosfatada, después de 60 horas en lejía de lavado hirviente con un contenido de agente de lavado de 3% en peso y un margen de valores de pH de 10 a 13, habiendo sido cambiada la lejía durante el tiempo de ebullición de 60 horas 6 veces por lejía de lavado de nueva aportación, no muestra ninguna formación de ampollas ni ninguna disminución del brillo. Las mejo- res resinas de acrilato autoendurecibles utilizadas para el mismo fin, ya después del tercer cambio de lejía de lavado en el ensayo de prueba, muestran una película fuertemente hinchada, mientras que después del cuarto

30
21.5.70.



cambio de lejía de lavado la película ya había sido destruída y se desprendía de la chapa.

Ejemplo 3. Barniz de reacción a base de 84% en peso de copolímero y 16% en peso de triisocianato orgánico, ambos referidos al peso de cuerpos sólidos.

I:) 534 g de solución del copolímero de 2-xileno (cuerpos sólidos disueltos 60% en peso) son empastados con 600 g de dióxido de titanio (rutilo), 200 g de xileno y 100 g de acetato de etilglicol para formar un barniz.

II:) 150 g de la precedente carga para barniz pigmentada I de este ejemplo, que contiene la solución del copolímero de 2-xileno (cuerpos sólido disueltos 60% en peso), 65 g de la solución no pigmentada del copolímero de 2-xileno (cuerpo sólido disueltos 60% en peso) y 18 g de una solución al 75% en peso de los triisocianatos descritos en el Ejemplo 1 son diluídos con xileno y son aplicados por pulverización sobre chapas de aluminio, y son secados en aire así como secados en estufa durante 30 minutos a 130°C.

La dureza de péndulo de la película secada en aire era, después de 2 días de 116, después de 7 días de 137, y después de 14 días de 161 segundos.

También aquí la película secada en estufa a 130°C, después de cambiar seis veces la lejía de lavado tal como se describe en el ensayo de prueba del ejemplo 2, no muestra ninguna disminución del brillo ni ninguna formación de ampollas.

Ejemplo 4. Barniz de reacción a base de 84% en peso de copolímero y 16% en peso de triisocianato or-

30
21.5.70.

23 JUN.



gánico, ambos referidos al peso de cuerpos sólidos.

I:) 267 g de solución del copolímero de 3-xileno (cuerpos sólidos disueltos 60% en peso) son empastados con 300 g de dióxido de titanio (rutilo), 100 g de xileno y 50 g de acetato de etilglicol para formar un barniz.

II:) 160 g de la precedente carga para barniz pigmentada I, de este ejemplo, que contiene la solución del copolímero de 3-xileno (cuerpos sólidos disueltos 60% en peso) y 70 g de la disolución no pigmentada del copolímero de 3-xileno (cuerpos sólidos disueltos 60% en peso) y 20 g de una solución al 75% en peso del triisocianato descrito en el Ejemplo 1 son diluidos con xileno hasta una viscosidad apta para la pulverización, y son aplicados sobre chapas de aluminio de 45 a 50 μ , son secados en aire y también son secados en estufa a 130°C.

La dureza de péndulo del barniz secado en aire dio a 20°C, después de 3 días un valor de 88, después de 7 días uno de 116 y después de 14 días uno de 153 segundos. El barniz tenía, aún al endurecer en aire y al secar subsiguientemente en estufa a 130°C, una embutición de Erichsen de 8 a 9 mm sobre chapas de acero. Los barnices totalmente endurecidos sobre chapas de aluminio pueden ser curvados en 180°C sin que se rompa el barniz.

Ejemplo 5. Barniz de reacción a base de 76% en peso de copolímero y 24% en peso de triisocianato orgánico, ambos referidos al peso de cuerpos sólidos.

100 g de la precedente carga para barniz pigmentada I, del ejemplo 4, apartado I que contiene el copolímero 1, 38 g de solución no pigmentada de copolímero

30
21.5.70.



de 1-xileno (cuerpos sólidos disueltos 60% en peso) y 21,5 g de una solución al 67% de un trisocianato con un contenido de NCO de 11,5% en peso disuelto en una mezcla de xileno/acetato de etilglicol 1:1, que se había obtenido por reacción de 3 moles de toluileno diisocianato y 1 mol de trimetilolpropano, son diluidos con una mezcla de xileno/acetato de etilglicol 1:1 y son aplicados por pulverización sobre chapas de acero y son secados en estufa a 130°C durante 30 minutos.

La dureza de péndulo era de 198 segundos. La película mostraba buena elasticidad y buena dureza de uña. Además resultó una muy buena estabilidad frente a crema de calzado y a lápices de labios.

Tal como ya se ha indicado, en el procedimiento del presente invento se pueden utilizar conjuntamente, como otro aglutinante, 1 a 10% en peso de resinas de melamina reactivas, referido al peso de los componentes de aglutinante. Por ejemplo, se pueden utilizar en calidad de resinas de melamina reactivas, monometilolpentametoximetilennmelamina, dimetilol-tetrametoximetilennmelamina o trimetilol-trimetoximetilennmelamina, solas o en mezcla.

Ejemplo 6. Barniz de reacción a base de 70% en peso de copolímero, 22% en peso de trisocianato orgánico y 8% en peso de una mezcla de monometilol-pentametoximetilennmelamina y dimetilol-tetrametoximetilennmelamina.

150 g de la carga para barniz pigmentada I, según el ejemplo 4, apartado I, que contiene copolímero 1, 61,5 g de solución no pigmentada de copolímero 1-xileno (cuerpos sólidos disueltos 60% en peso), 11,5 g de una mezcla (aproximadamente de 80:20% en peso a 20:80% en pe-

283



so) de monometilolpentametoximetilenmelamina y dimetilol tetrametoximetilenmelamina disuelta al 70% en peso en acetato de etilglicol, y 29 g de una solución al 75% en peso del triisocianato descrito en el ejemplo 1 son diluidos con una mezcla de xileno y acetato de etilglicol hasta viscosidad apta para pulverización, y son aplicados sobre chapas de acero con un espesor de capa de película seca de 45 a 50 μ y son secados en aire.

Se repitió el ensayo, siendo secado en estufa el barniz entonces a 130°C en 20 minutos sobre chapas de acero. La película secada en aire y secada en estufa, después del endurecimiento total, mostraba una embutición de Erichsen de 7 a 8 mm, muy buenos resultados en el ensayo de pulverización de niebla salina y muy buenos resultados en la conservación del brillo después de tratamiento a las condiciones climáticas durante 2 años en Florida.

Las combinaciones de A y B empleadas en el procedimiento según el invento ya se secan físicamente, de modo que -según el disolvente utilizado - aparece el estado seco para polvo en el espacio de 15 a 30 minutos.

El endurecimiento a fondo de los sistemas secados en aire está terminado solo después de algunos días.

Los mejores resultados se obtienen utilizando el copolímero 1. Entre los ejemplos, el ejemplo 1 es el que proporciona los mejores resultados. Estas mejores formas de realización se caracterizan por las siguientes ventajas:

Endurecimiento de barnices de reparación y de secado en estufa. Se puede comprobar una reacción esen

30
21.5.70.



cialmente acelerada con poliisocianatos a partir de 80°C, pero desde 50°C ya se produce una mejora gradual del secado a fondo.

Los barnices de secado en estufa son endurecidos usualmente en el margen de temperaturas de 120 hasta 180°C. Como condiciones de secado en estufa para barnizados termoendurecibles pueden servir los siguientes valores aconsejados:

	Temperatura de secado en estufa	Tiempo de secado en estufa
	50°C	60 - 180 min
	80°C	60 - 120 min
	120°C	30 - 35 min
	140°C	20 - 30 min
15	160°C	10 - 20 min
	180°C	8 - 15 min

Elasticidad y resistencia al impacto:

Barnizados secados tanto en aire como también en estufa proporcionan en el "ensayo de impacto inverso" y en la embutición según Erichsen elevados valores, que comparativamente solo pueden lograrse por pocos sistemas de barnices.

Adherencia: Los barnizados se adhieren sobre muchos materiales difíciles, tales como aluminio, hojalata, chapa zincada, latón, cobre, plata, etc. de modo excelente. Evidentemente es irreprochable la adherencia sobre chapa de acero y sobre chapa bonderizada.

Estabilidad frente a los compuestos químicos de barnizados secado en estufa:

Se ha de hacer resaltar la excelente estabili

30
21.5.70.



dad de las películas de barniz frente a lejías de lavado concentradas hirvientes ya con condiciones de secado en estufa de 130°C durante 30 minutos. Por lo demás, los barnizados de una única capa sobre acero o aluminio se comportan, en cuanto a su estabilidad frente a crema de calzado, lápices de labios, xileno, ácido acético o lejía de sosa, ya con unas condiciones de secado en estufa de 130°C durante 30 minutos, igualmente bien que los autoaglutinantes a base de resina acrílica.

10 Estabilidad frente a la corrosión de las películas de barniz:

15 La mejor estabilidad frente a la corrosión se logra con poliisocianatos alifáticos. Las películas de barniz de poros densos hacen posible por ejemplo barnizados de una única capa sobre diferentes metales (tales como acero, aluminio, acero zincado), que tienen estabi-

20 lidades extraordinariamente elevadas en clima variable y al agua de exudación (norma DIN 50.017), en el ensayo de Kesternich (norma DIN 50.018) o en el ensayo de pulverización de niebla salina (DIN 50.907). Ya se ha citado la excelente estabilidad frente a las lejías de lavado.

Aptitud para ser pulverizados de los sistemas de secado en aire.

25 En todas las fases de secado no aparece ninguna dificultad al recubrir por pulverización con el mismo material:

Estabilidad frente a las condiciones climáticas:

30 Al reticular con poliisocianatos alifáticos (componente B) se ha de esperar una excelente estabilidad



frente a las condiciones climáticas, dado que el componente de resina acrílica A con funciones hidroxilo es extraordinariamente estable frente a las condiciones climáticas.

Estabilidad en almacenamiento:

5 Los barnices de reacción que contienen poliisocianatos poseen solo una limitada duración en recipiente abierto, que depende del tipo del isocianato, de la temperatura, de la concentración en isocianato, del índice de hidroxilo de la resina de polímero, etc.

10 Un barniz pigmentado de blanco, con Desmodur N en calidad de componente de endurecimiento, ajustado a la viscosidad de pulverización, experimenta - según la temperatura ambiente - en el espacio de 20 a 30 horas, un aumento de viscosidad de aproximadamente 100%. Este fenómeno puede ser contrarrestado de dos maneras diferentes:

15 O bien la carga de barniz es sobreenfriada en el frigorífico después del final del trabajo, o bien se añade a la carga de barniz la mayor cantidad posible de barniz exento de isocianato, y el siguiente día de trabajo se realiza una corrección con isocianato.

20 En los dibujos se representa en la figura 1 la dureza de péndulo en segundos (DIN 53.157) dependiendo de la temperatura de secado en estufa en 20°C con un tiempo de secado en estufa constante de 30 minutos, utilizándose la película de ensayo según el Ejemplo 1.

25 La figura 2 muestra los resultados del "ensayo de impacto inverso" en cm-kg dependiendo de la temperatura de secado en estufa en 20°C con un tiempo de secado en estufa constante de 30 minutos, utilizándose la película de ensayo según el Ejemplo 1.

30
21.5.70.

379361



La figura 3 reproduce los resultados de la embutición de Erichsen (4 DIN 53.156) en mm, dependiendo de la temperatura de secado en estufa en 20°C con un tiempo de secado en estufa constante de 30 minutos, utilizándose la película de ensayo según el Ejemplo 1.

La figura 4 reproduce los resultados del ensayo de duración en recipiente abierto (norma DIN 53.211/ a 20°C) en segundos, dependiendo de la duración en recipiente abierto, en horas a temperatura constante, a saber a 20°C; también en este ensayo se utilizó una carga según el Ejemplo 1.

En resumen, se puede comprobar que el procedimiento de este invento proporciona revestimientos con sobresalientes propiedades.

El producto Desmodur N precedentemente citado es un producto comercial de la firma Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen y es, en lo esencial, un triisocianato orgánico que se había obtenido por reacción de 3 moles de hexametilendiisocianato y 1 mol de agua.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Suiza, el 27 de Mayo de 1.969, bajo el número 7986/69, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se

24

21.5.70.



presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1.- Procedimiento para la preparación de estructuras planas a partir de compuestos polihidroxílicos a base de copolímeros que contienen grupos hidroxilo y de
10 de compuestos vinilaromáticos así como de poliisocianatos en disolventes sin átomos de hidrógeno activos por configuración con eliminación del disolvente, caracterizado por que se emplea A. 70 a 94% en peso de copolímeros que
15 contienen grupos hidroxilo preparados a partir de: a) 38 a 70% en peso de estireno o alcohilestireno cuyos grupos alcohilo tienen 1 a 3 átomos de carbono o una mezcla de dichos grupos alcohilo; b) 0 a 25% en peso de ésteres de
20 ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico que en el radical alcohol saturado contienen 1 hasta 12 átomos de carbono; c) 3 a 15% en peso de un ácido monocarboxílico o dicarboxílico alfa,beta-etilénicamente insaturado, y por
25 reacción con esterificación con d) 10 a 40% en peso de ésteres glicídílicos de ácidos alfa-alcoholalcanmonocarboxílicos y/o ácidos alfa,alfa-dialcoholalcanmonocarboxílicos con la siguiente fórmula empírica $C_{12-14}H_{22-26}O_3$, debiéndose completar las cantidades de los compuestos a) hasta d) hasta 100% en peso, y B 6 a 30% en peso de poliisocianato orgánico, debiendo proporcionar A y B conjuntamente valores numéricos de 100% en peso.

30 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea: A. 75 a 90% en peso de copolímeros que contienen grupos hidroxilo preparados a partir de a) 45 a 60% en peso de estireno o viniltolueno,

30
27.5.70.

379361



b) 0 a 20% en peso de acrilatos y/o metacrilatos de monoalcoholes saturados con 1 a 12 átomos de carbono, c) 5 a 10% en peso de ácido acrílico o ácido metacrílico, d) 15 a 35% en peso de ésteres glicidílicos de ácidos alfa-alcoholalcanmonocarboxílicos y/o ácidos alfa, alfa-dialcoholalcanmonocarboxílicos con la siguiente fórmula empírica $C_{12-14}H_{22-26}O_3$, debiendo completarse las cantidades de los compuestos a) hasta d) hasta 100% en peso; y B. 10 a 25% en peso de poliisocianato orgánico, debiendo dar A y B conjuntamente valores numéricos de 100% en peso.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea: A. 80 a 90% en peso de copolímeros que contienen grupos hidroxilo preparados a partir de a) 50 a 60% en peso de estireno, b) 10 a 22% en peso de acrilato de butilo o metacrilato de butilo, c) 6,6% en peso de ácido acrílico u 8% en peso de ácido metacrílico, d) 22% en peso de ésteres glicidílicos de ácidos alfa-alcoholalcanmonocarboxílicos y/o de ácido alfa, alfa-dietilalcanmonocarboxílico con la siguiente fórmula empírica $C_{12-14}H_{22-26}O_3$, debiendo completarse las cantidades de los compuestos a) hasta d) hasta 100% en peso; y B. 10 a 20% en peso de triisocianato orgánico que se había obtenido por reacción de 3 moles de hexametilendiisocianato y 1 mol de agua, debiendo dar A y B valores numéricos de 100% en peso.

4.- Procedimiento para la preparación de estructuras planas a partir de compuestos polihidroxílicos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y

25.6.01.30



Para los fines que se han especificado.

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

Madrid, -7 JUL 1971

P. A.

Alfonso G. Lizaso
Por Poder

G.D.S.
25.6.71.

379361

I/D



6 MAY 1970

Fig. 1

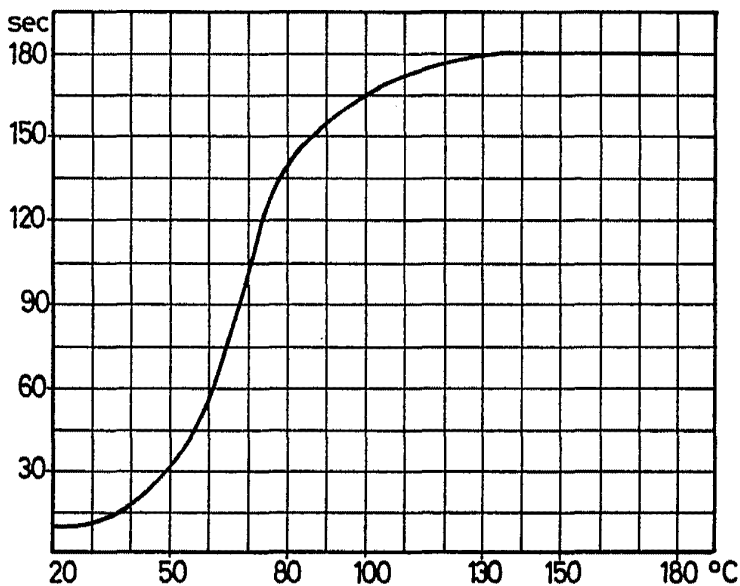


Fig. 2

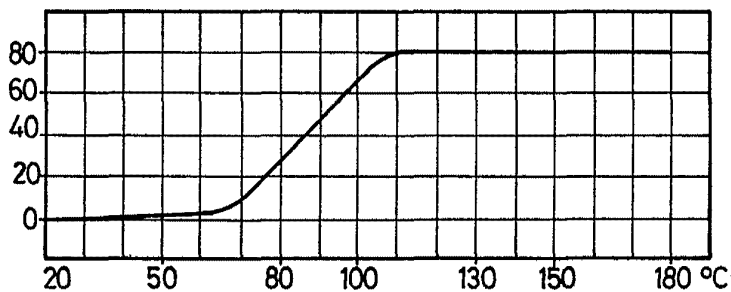


Fig. 3

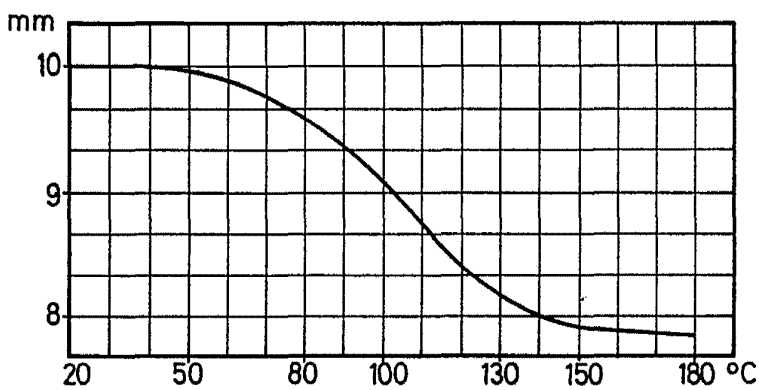
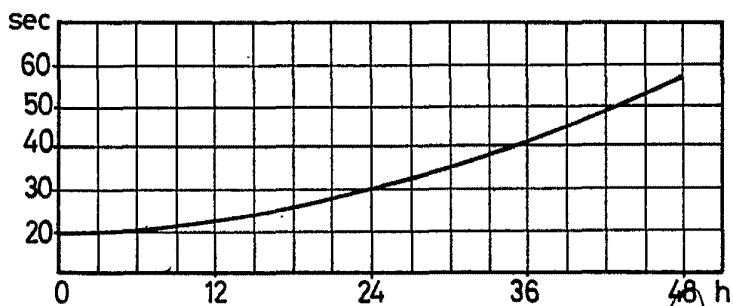


Fig. 4



Alberto G. Mendonça
Pos Fedas