

EX-GB
70-74-II



Nº 402.435

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España, sus territorios y plazas de soberanía, a favor de:

ROHM AND HAAS COMPANY

entidad norteamericana, domiciliada en Independence Mall West, Filadelfia, Pensilvania 19105, U.S.A., relativa a:

"METODO DE FABRICACION DE ARTICULOS QUE INCLUYEN UN SUBSTRATO Y UN RECUBRIMIENTO"

=====

Inventor: James Paul Shelley

Prioridad: solicitud de patente en U.S.A., nº 130.016 de fecha 31 marzo 1971.



MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Esta invención se refiere a la fabricación de composiciones plásticas, termoconformables y resistentes a la abrasión y, preferentemente, de substratos termoplásticos recubiertos con una composición poliuretánica resistente a la abrasión y ópticamente límpida. - - - - -

10. Son conocidas las propiedades adhesivas de los poliuretanos, tales como las que permiten el uso de dichos poliuretanos como intercapas adherentes entre substratos de vidrio o acrílicos y órganos estructurales metálicos. - - - - -

15. Los recubrimientos poliuretánicos se han utilizado también sobre substratos poliméricos termoplásticos como parte de sistemas de pinturas no fragilizantes. La solicitud británica pendiente nº 26.740 presentada el 13 de Abril 1971 del mismo solicitante, muestra láminas rígidas de polímeros termoplásticos de elevada resistencia al impacto, recubiertos con un elastómero uretánico, las cuales láminas presentan una mejor resistencia a la propagación de las grietas en el substrato de las láminas a partir de recubrimientos quebradizos de pintura. - - - - -

20.

La presente invención utiliza poliuretanos particulares que forman recubrimientos resistentes a la abrasión so



bre substratos termoplásticos. Aunque es conocido que muchos poliuretanos actúan en mayor o menor grado como recubrimientos resistentes a la abrasión, para que una composición sea de interés para recubrimientos termoconformables resistentes a la abrasión para substratos termoplásticos, se requiere cierta combinación de propiedades. - - - - -

La calidad óptica del recubrimiento debe ser prácticamente perfecta. Los recubrimientos que tienden a formar "cráteres", "manchas" ("fish-eye"), "rugosidades" ("orange peel") o a provocar en resumen, cualquier grado importante de dispersión óptica deben considerarse inadecuados para el uso. Las composiciones preferidas para utilizar en la presente invención proporcionan un recubrimiento practicamente duro, no pegajoso y libre de defectos. Las propiedades ópticas son tan buenas que, en una película adecuadamente aplicada, es prácticamente imposible detectar la presencia del recubrimiento. - - - - -

El recubrimiento debe tener también una excelente adherencia a la lámina y al mismo tiempo ser termoconformable sin impartir distorsión a las zonas conformadas. También a este respecto son excelentes las características de los poliuretanos preferidos utilizados en la presente invención. Puede proveerse una gran variedad de formas con la lámina recubierta y el recubrimiento no solo permanece intacto, sino que se conforma o adapta tan perfectamente a la lámina que su presencia es visualmente indetectable. - - - - -



- Es además deseable que las láminas recubiertas resultantes presenten buena resistencia a la intemperie y que sean superficialmente duras. Debe observarse que, al valorar las propiedades de los artículos recubiertos, las cualidades de "dureza" y de "resistencia a la abrasión" pueden no ser necesariamente interdependientes. Así, un artículo recubierto puede presentar buena dureza, resistencia a ser marcado y sequedad al tacto, pero puede desgastarse fácilmente. Una realización preferida de esta invención presentará un valor de dureza Knoop, según se determina por medio del método ASTM D-1474, de aproximadamente 7 o más. - - - - -
- 5.
- 10.

- Son conocidos sistemas de recubrimiento resistentes a la abrasión, a base de alquidmelamina, para termoplásticos tales como láminas de poli(metilmelacrilato). Sin embargo, estos sistemas carecen de termoconformabilidad. Los artículos recubiertos fabricados según la presente invención, no solo son resistentes a la abrasión y termoconformables, sino que además están caracterizados por buenas propiedades ópticas. Además, los artículos presentan una resistencia a la intemperie, una dureza superficial y una resistencia a ser marcados excelentes, así como adherencia entre el substrato y el recubrimiento. Específicamente, las composiciones de recubrimiento utilizadas según esta invención comprenden poliuretanos que son el producto de la reacción de un poliéster con terminaciones hidroxilo y de un diisocianato alifático (incluyendo cicloalifático). Los poliuretanos están además caracterizados por un peso molecular del orden de 40.000 a 85.000. Pre-
- 15.
- 20.
- 25.



ferentemente, los poliuretanos pueden estar caracterizados por un peso molecular del orden de 48.000 a 68.000. En el contexto de esta memoria, el peso molecular se refiere al peso molecular medio según se determina por medio de cromatografía de permeación del gel. - - - - -

Los poliuretanos se caracterizan además por ser poliuretanos alifáticos no curables, sin enlaces transversales, del tipo laca y termoconformables. La mayor parte de los poliuretanos útiles en las composiciones de recubrimiento son reactivos y curables. Estos poliuretanos pueden presentar enlaces transversales o pueden estar caracterizados por una proporción importante de grupos isocianato terminales reactivos que pueden sufrir reacción. Tales poliuretanos no se incluyen dentro del alcance de la presente invención. Por el contrario, las presentes composiciones de recubrimiento utilizadas según la invención contienen poliuretanos termoconformables; se trata de tipos laca que se depositan como películas por medio de evaporación del solvente y que no sufren ulterior reacción. - - -

Finalmente, en la descripción de las composiciones de recubrimientos, el poliéster con terminaciones hidroxilo es el producto de reacción de un ácido dibásico y de un glicol en un orden de relación molar de 1 ácido:2 glicol a 5 ácido:6 glicol, preferentemente en un orden de relación molar de 2 ácido:3 glicol a 3 ácido:4 glicol. - - - - -

Según la presente invención se fabrica un artículo de manufactura que incluye un substrato que comprende un po-



- límero termoplástico y un recubrimiento resistente a la abra
sión y ópticamente limpio, el cual comprende un poliuretano
alifático que es el producto de la reacción de un poliéster
alifático con terminaciones hidroxilo y un diisocianato alifá
5. tico, siendo el poliéster el producto de reacción de un ácido
dibásico y un glicol en una relación molar del orden de 1 áci
do:2 glicol a 5 ácido:6 glicol, estando caracterizado además
el poliuretano por (1) ser un uretano alifático no curable,
sin enlaces transversales, del tipo laca y termoconformable,
10. y por (2) tener un peso molecular del orden de 40.000 a
85.000. Los artículos recubiertos preferidos son excelentemen
te resistentes a la abrasión y registran un valor porcentual
de turbidez de 35% o menos con 3.000 gramos de carborundo en
granalla del nº 40 por medio del ensayo con carborundo cayen
15. te ("Falling Carborundum Test"), según se describe con deta
lle en los ejemplos. - - - - -

- Se conoce un procedimiento para volver resistentes
a la abrasión las superficies de vidrio, el cual comprende
poner en contacto la superficie de vidrio con un compuesto pi
20. rolizable de titanio, circonio, estaño o vanadio, y calentar
el vidrio por encima de la temperatura de pirolización del
compuesto para formar un óxido del metal. La superficie del
vidrio se enfría entonces y se recubre con un poliisocianato
orgánico y un poliol orgánico que reaccionan sobre la super
25. ficie para formar un recubrimiento resistente a la abrasión
y transparente. Es también conocido recubrir un artículo de
plástico de policarbonato con un plástico poliuretánico por me



5. dio de un procedimiento que incluye las etapas de exponer el artículo de plástico de policarbonato a una solución de un dicromato de metal alcalino en ácido sulfúrico y recubrir en tonces el artículo con un plástico poliuretánico. Los poliuretanos particulares utilizados en la presente invención pueden aplicarse, en solvente o similares, directamente al subtrato termoplástico sin necesidad de ningún pretratamiento o recubrimiento de preparación. Las composiciones resultantes son resistentes a la abrasión aún cuando la superficie del

10. substrato no sea, química o físicamente, alterada de forma substancial y aún cuando no se utilice una película, superficie o similar intermedia. - - - - -

Los substratos adecuados para la realización de la presente invención son polímeros termoplásticos que incluyen

15. policarbonatos, polímeros de acetato-butilato de celulosa, polímeros acrílicos, poli(vinilcloruros), poliestirenos, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno y similares. Los polímeros termoplásticos preferidos son polímeros acrílicos que sean polímeros de por lo menos 50 hasta 100 por

20. ciento en peso, preferentemente 75 a 100, de metilmetacrilato. También son polímeros termoplásticos preferidos los policarbonatos. - - - - -

Los polímeros acrílicos son polímeros de 50 a 100 por ciento en peso de alquilmacrilato o alquilacrilato y

25. preferentemente metilmetacrilato, 0 a 50 por ciento de uno o más de otros comonomeros tales como alquilmacrilatos y arilmetacrilatos, acrilatos acrílicos y acrílicos, acrilamidas al



5. quílicas y arílicas, metacrilatos y acrilatos alquil y aril
 substituídos, tales como con halógeno, alcoxi, alquiltío,
 cianoalquilo, amino, alquiltioésteres y otras substituciones,
 y 0 a 10 por ciento de otros monómeros no saturados incluyen
 do acrilonitrilo y metacrilonitrilo, monómeros de estireno y
 monómeros de estireno substituidos, vinilésteres, viniléteres,
 vinilamidas, vinilcetonas, haluros de vinilo, haluros de
 vinilideno y olefinas. - - - - -

10. La solicitud británica 26.740 se refiere a substratos
 poliméricos termoplásticos altamente resistentes al im-
 pacto. Estos substratos contienen, de manera general, un mo-
 dificador que hace que la composición sea resistente al im-
 pacto y que forma una composición heterogénea caracterizada
 por una fase discreta de modificador suspendida dentro de una
 15. fase continua del polímero principal. Tales substratos están
 incluidos dentro del alcance de la presente invención en tan-
 to sean substratos no resistentes al impacto y que están ca-
 racterizados como composiciones homogéneas o monofásicas, par-
 ticularmente composiciones acrílicas de polímero y modifica-
 20. dor. Estos últimos substratos están generalmente caracteriza-
 dos por una resistencia al impacto Izod menor de un pie-libra
 por pulgada de entalla (aprox., 0,0054 kilogrametros por mi-
 límetro). - - - - -

25. Los ejemplos de composiciones para substratos acrí-
 licos adecuadas incluyen las reveladas en la solicitud britá-
 nica 32.915/70 presentada el 7 Julio 1970, o la patente nor-
 teamericana, de Forsyth 3.634.554 publicada el 11 Enero 1972;



la patente norteamericana 3.468.980 de Forsyth, publicada el 23 Septiembre 1969; la patente norteamericana 2.993.033, publicada el 11 Julio 1961, de O'Brien; y la patente norteamericana 2.992.203, publicada el 11 Julio 1961 de Protzman; lámina acrílica o substratos análogos que contienen el fosfonato descrito en la patente norteamericana 3.371.131, publicada el 27 Febrero 1968, de Carson et al., los productos fabricados a partir de las composiciones acrílicas de Vogel et al., solicitud británica 32.297/71 presentada el 9 Julio 1971; y la solicitud británica de Spilner 44.277/70 presentada el 16 Septiembre 1970; y los substratos producidos a partir de composiciones acrílicas que contienen el modificador revelado en la solicitud Española 390.495 presentada el 13 Abril 1971, a nombre del solicitante de la presente. - - - - -

15. Los policarbonatos adecuados incluyen los preparados a partir de di(monohidroxiaril)alcanos, particularmente 2,2-bis(4-hidroxiaril)propanos y 2,2-bis(2-hidroxiaril)propanos. Los policarbonatos pueden prepararse haciendo reaccionar el compuesto de dihidroxiarilalcano con derivados de ácido carbónico tales como diésteres de ácido carbónico, por ejemplo carbonatos de metilo o etilo, fosgeno y ésteres bisclo-ro de ácido carbónico de di(monohidroxiaril)alcanos, tales como los revelados en la patente norteamericana 3.069.287 de Hudson, publicada el 18 Diciembre 1962. - - - - -

25. Los poliuretanos utilizados en esta invención pueden prepararse por medio de cualquier procedimiento conocido en la técnica en tanto el peso molecular resultante del produc



5. alifático. Son glicoles adecuados los alquilenglicoles que contienen de 2 a 20 y preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono en el grupo alquileno. Los ejemplos de alquilenglicoles adecuados incluyen etilenglicol, 1,2- y 1,3-propilenglicoles, 1,2-, 1,3- y 1,4-butilenglicoles, neopentilenglicol y 1,5-pentilenglicol. Otros compuestos polihidroxiolo adecuados incluyen 1,6-hexanodiol y 1,2-, 1,3- y 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexanos. Los glicoles preferidos incluyen 1,6-hexanodiol y 1,4-butanodiol. - - - - -
10. Los ejemplos de tales ácidos dicarboxílicos que pueden ser utilizados en la preparación del poliéster con terminaciones hidroxilo son ácido adípico, ácido succínico, ácido sebácico, ácido subérico, ácido oxálico, ácido metiladípico, ácido glutárico, ácido pimélico, ácido acelaico y ácido maleico, ácido fumárico, ácido citracónico y ácido itacónico. -
15. Puede utilizarse cualquier diisocianato alifático orgánico para la reacción con el compuesto orgánico que contenga átomos de hidrógeno activos para producir polímeros poliuretánicos termoplásticamente procesables, por ejemplo,
20. etilendiisocianato, propilendiisocianato, butilendiisocianato, hexametilendiisocianato, ciclopentilen-1,3-diisocianato, ciclohexilen-1,4-diisocianato, ciclohexilen-1,2-diisocianato y bis(4-isocianatociclohexil)metano. Además puede utilizarse cualquier agente extensor de cadena alifática que contenga
25. átomos de hidrógeno activos que sean reactivos con los grupos NCO y que tenga un peso molecular inferior a 500, por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, 1,2-, 1,3- y 1,4-butilenglicoles,



- pentametilenglicol, neopentilenglicol, butano-2,3-diol, 1,2-, 1,3- y 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexanos, 1,6-hexano-diol, dietilenglicol y dipropilenglicol; poliaminas, por ejemplo, tales como etilendiamina, propilendiamina, butilendiamina, hexametilendiamina u ciclohexilendiamina; alcanolaminas, tales como etanolamina, alcohol aminopropílico, 2,2-dimetilpropanolamina, y alcohol 3-aminociclohexílico. - - - - -
- 5.

- Las composiciones poliuretánicas a aplicar a los substratos termoplásticos pueden contener también aditivos adecuados tales como absorbedores de ultravioletas y los inhibidores de hidrólisis para mejorar la resistencia a la intemperie de las composiciones resultantes, aditivos de fluencia, otros mejoradores de la resistencia a la abrasión, agentes antideslizantes tales como siliconas, aditivos para mejorar la resistencia al desgaste y aditivos para mejorar las propiedades estéticas. - - - - -
- 10.
- 15.

- Las composiciones poliuretánicas se preparan y se aplican preferentemente en un sistema solvente adecuado. Los sistemas preferidos contienen cetonas, ésteres e hidrocarburos aromáticos. Los solventes específicos adecuados incluyen metiletilcetona, tetrahidrofurano, dimetilformamida, cloruro de metileno, acetona/dimetilformamida, acetona/tetrahidrofurano, acetona/metiletilcetona, tolueno/dimetilformamida, tolueno/tetrahidrofurano, tolueno/metiletilcetona, acetato celusolve/dimetilformamida, acetato celusolve/tetrahidrofurano, acetato celusolve/metiletilcetona, tricloro-
- 20.
- 25.



- roetileno/dimetilformamida, tricloroetileno/tetrahidrofurano, tricloroetileno/metiletilcetona, acetato de etilo/dimetilformamida, acetato de etilo/tetrahidrofurano, acetato de etilo/metiletilcetona, cloruro de metileno/dimetilformamida, cloruro de metileno/tetrahidrofurano y cloruro de metileno/metiletilcetona. En la mayor parte de las aplicaciones, sin embargo, el solvente debe ser de volatilidad relativa baja para permitir que los poliuretanos de alto peso molecular puedan fluir sobre el substrato antes de que la composición aplicada haya "fijado" afectando por ello las cualidades ópticas de la lámina recubierta resultante. De manera general, los hidrocarburos tienen poca afinidad para con el poliuretano y son mas bien relativamente volátiles y por ello menos adecuados. Por el contrario los solventes polares, tales como las cetonas y los alcoholes, tienen una mayor afinidad para con el poliuretano y son de una volatilidad relativa inferior y por ello son muy adecuados. Los solventes preferidos son ciclohexanona y alcohol de diacetona siendo la composición más preferida la ciclohexanona. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
20. Para los resultados óptimos, el recubrimiento se aplica de una manera tal que el componente poliuretánico de peso molecular relativamente alto tenga posibilidad de recubrir el substrato antes de "fijarse". Por esta razón no son adecuados para la aplicación todos los procesos convencionales sin recibir alteraciones. Así, las composiciones preparadas por rociado de paneles de ensayo de lámina acrílica con un poliuretano de secado de solvente, con terminaciones hidro
- 25.



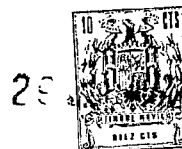
xilo, producen una composición que tiene propiedades ópticas relativamente malas. Los procesos adecuados para aplicar el recubrimiento de poliuretano al substrato para formar los artículos producidos según esta invención incluyen recubrimiento por inmersión, recubrimiento por rociado, recubrimiento por rociado electrostático, recubrimiento con rodillos, recubrimiento con cuchillas y recubrimiento con cortinas. - - - -

5. Finalmente, también para evitar la "fijación" prematura de la composición de recubrimiento, el nivel de sólidos del sistema poliuretano/solvente debe mantenerse dentro de un orden crítico de 3 a 12 y preferentemente de 6 a 10 por ciento en peso de sólidos. - - - - -

10. Los artículos recubiertos fabricados según la presente invención tienen un gran número de usos, incluyendo, sin estar limitado a los mismos, el uso como material de acristalado de ventanas, incluyendo ventanas de aeronaves, puertas de escotillas y claraboyas; utilización en dispositivos ópticos tales como espejos, lentes, etc.; y utilización en estructuras fabricadas tales como estructuras de muebles o arquitectónicas, - - - - -

15. Los ejemplos siguientes, que describe la invención, sirven simplemente para ilustrarla. Todas las partes y porcentajes lo son en peso a menos que se indique de otra forma.

20.



EJEMPLO 1

5. Un trozo de 4' x 6' x 1/8" (aprox., 1,2 m x 1,8 m x 3,1 mm) de lámina acrílica límpida se recubre por inmersión en una solución que contiene 8,0% en peso de poliuretano con peso molecular de aproximadamente 50.000 y basado en un condensado de ácido adípico/hexametilenglicol/bis(4-isocianato-ciclohexil)metano derivado de un poliéster con un glicol, a una relación de ácido de aproximadamente 4:3 disuelto en ciclohexanona. La lámina recubierta se suspende en posición vertical y se deja secar al aire durante un período de 24 horas. El recubrimiento seco es límpido y está libre de defectos ópticos. - - - - -

EJEMPLO 2

15. Se obtienen recubrimientos de excelente calidad óptica y de un espesor de aproximadamente 0,5 mils (aprox., 0,6 mm) por recubrimiento por rodillos que giran en direcciones contrarias, a partir de una solución al 8 por ciento del poliuretano del Ejemplo 1 en ciclohexanona sobre una lámina de poli(metilmacrilato) producida a partir de una mezcla monomérica que contiene 0,5 por ciento en peso de butil-lactato. La lámina acrílica contiene también 0,5 por ciento en peso de absorbente de ultravioletas. Se emplean las siguientes condiciones durante el proceso de recubrimiento: - - - - -



| | <u>Ensayo 1</u> | <u>Ensayo 2</u> |
|---|-----------------|-----------------|
| velocidad lineal (pies/minuto) (1) | 150 | 150 |
| 5. velocidad del rodillo recubridor (pies/minuto) (1) | 159 | 178 |
| velocidad del rodillo rasgador (pies/minuto) (1) | 113 | 123 |
| (1) 1 pie/minuto equivale aproximadamente a 0,3 m/minuto. | | |

10. EJEMPLOS 3 a 27

Los siguientes ejemplos comparan un substrato recubierto según la presente invención con cierto número de substratos de poli(metilmetacrilato), recubiertos con varias composiciones poliuretánicas conocidas. Los productos recubiertos se preparan por medio del proceso del Ejemplo 1 a partir de un sistema adecuado de solvente o se preparan por procesos recomendados por el suministrador comercial del poliuretano. Los productos recubiertos resultantes se miden por lo que se refiere a la estabilidad a la luz, al aspecto (calidad óptica), a la adherencia al substrato de poli(metilmetacrilato) y se ensayan por lo que se refiere a la turbidez porcentual en el ensayo de carborundo cayente, dureza y capacidad de ser marcados. El peso molecular de este recubrimiento poliuretánico se da cuando puede determinarse y se conoce. Los resultados se indican en la Tabla I. - - - - -

Los poliuretanos designados con 1, 9, 8 y 4 son respectivamente Spenlite M98-42CX, DV-1984, XP-1989 y DV-1797, productos de Spencer-Kellogg Company. Las composiciones 1, 9 y



- 8 están basadas en compuestos polihidroxilo del tipo poliéter y diisocianatos alifáticos, mientras que la 4 es un poliuretano del tipo basado en poliéster. Presentan capacidad de formación de enlaces transversales "en un solo frasco" ("one-pot crosslinked") lo que significa que contienen un exceso molecular de mitades isocianato respecto a mitades polihidroxilo y hay así una pluralidad de grupos isocianato no reaccionados. Estos productos polimerizan y forman enlaces transversales por reacción con la humedad atmosférica. - - - - -
- 5.
10. Los poliuretanos designados con 2, 3 y 7 son, respectivamente, Spenlite XP-2109, L9020A y XP-2118, también productos de Spencer-Kellog Company. Las composiciones 3 y 7 están basadas en poliéter y la 2 es un tipo de poliéster. Todas las composiciones 2, 3 y 7 son polímeros (sin enlaces transversales) completamente reaccionados, fabricados con diisocianatos alifáticos. En estos productos hay una pluralidad de mitades hidroxilo y no existe isocianato libre. - - - - -
- 15.
20. Las composiciones 5 y 6 son, respectivamente, Spenlite DV-1991 y 1366 que son poliuretanos basados en poliéster completamente reaccionados, que contienen diisocianatos aromáticos. En estos productos hay una pluralidad de grupos hidroxilo y no existe isocianato no reaccionado. - - - - -
25. Los poliuretanos 11, 12, 13, 16, 17 y 18 son respectivamente Rucothane P-49, P-53, P-292, CO-67, CO-62 y CO-510, productos de la Ruco Division of Hooker Chemical Company. Estas composiciones están completamente polimerizadas y son de



rivadas de diisocianatos aromáticos. Los productos se fabrican con un exceso de grupos hidroxilo respecto a los grupos isocianato y no sufren otra acción con la aplicación. Los poliuretanos 14 y 15 son Rucothane P-49-2 y P-53-2 y son análogos de peso molecular inferior de los poliuretanos 11 y 12, respectivamente. - - - - -

5.

Los poliuretanos 10, 19 y 20 están totalmente polimerizados y están basados en diisocianatos alifáticos, siendo, respectivamente, Rucothane P-281L, CO-75 y CO-105. La composición de poli(metilmetacrilato) recubierta con poliuretano 10 ejemplifica la presente invención. Este poliuretano se basa en un condensado de ácido adípico/hexametilenglicol/bis(4-isocianatociclohexil)metano y es derivado de un compuesto polihidroxilo que es el producto de reacción del ácido y glicol en una relación media de aproximadamente 4 glicol:3 ácido. - - - - -

10.

15.

El poliuretano 21 es Rucothane CO-30 y es un tipo reactivo (formador de enlaces transversales) que contiene grupos isocianato no reaccionados que son reactivos con la humedad y se basa en un isocianato aromático. - - - - -

20.

El poliuretano 22 es formado inmediatamente antes de aplicación al substrato por mezcla de un poliéster que contiene una pluralidad de grupos hidroxilo con un triisocianato alifático. Después de la mezcla tiene lugar rápidamente la formación de enlaces transversales y se recomienda la inmediata aplicación. - - - - -

25.



El poliuretano 23 es la misma composición que el poliuretano 10 con una adición del 5 por ciento en peso de un condensado de melamina-formaldehidometanol como formador de enlaces transversales. - - - - -

5. En estos ejemplos, la resistencia a la abrasión se determina midiendo la resistencia relativa del material de ensayo con respecto a la abrasión superficial por medio de abrasivo cayente (es decir, que cae). El aparato de ensayo está compuesto por un embudo, un tubo vertical de vidrio de un diámetro de 1-1/4" (aprox., 31,7 mm) x 5' (aprox., 1,52 m) de longitud, un portamuestras y una caja colectora. Se deja caer carborundo del número 40 a través del tubo, por medio del embudo, sobre la muestra inclinada a 45°. Se inserta un pequeño círculo de tamiz de aproximadamente malla 20, suspendido a 2" (aprox., 50,4 mm) de la parte superior del tubo para dispersar el abrasivo. Ajustando el suministro del abrasivo (régimen del embudo: 33 gramos por minuto) y el ángulo del tubo, se obtiene una mancha abrasionada uniforme sobre la muestra de plástico. La valoración de la cantidad de abrasión se realiza midiendo la cantidad resultante de turbidez o difusión óptica. Las medidas de turbidez se realizan con un turbidómetro Kline modificado. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.

25. Las muestras de ensayo se acondicionan según el Proceso A del método ASTM D618-47T de ensayo para "Acondicionado de plásticos y de materiales de aislamiento eléctrico para ensayos" ("Conditioning Plastics and Electrical Insulating Materials for Testing"). La muestra se lava cuidadosamente con



agua, se enjuaga con agua destilada y se seca con un trapo suave antes del acondicionado. - - - - -

5. La turbidez se determina tres veces en una mancha de cada muestra. La media de estos tres valores se registra en la Tabla. La muestra de plástico se introduce entonces en el portamuestras de la unidad de ensayos de abrasión y la muestra se ajusta bajo el tubo por medio de un espaciador. El abrasivo se coloca en el embudo y se deja caer, golpeando el tamiz y pasando a través del tubo para golpear la muestra. La muestra se somete a una abrasión de 1.500 y 3.000 gramos de carburo.

10. La turbidez o difusión óptica provocada por la abrasión se determina tres veces por valoración en el turbidómetro Kline modificado. Las medias de estos tres valores se ilustran en la Tabla. - - - - -

15. La dureza Knoop se determina por medio de la ASTM D-1474. - - - - -

20. El ensayo de resistencia al marcado consiste en la preparación de una "almohadilla" plegando un trozo de tela de aproximadamente 1-1/2" (aprox., 38 mm) de anchura por 6" (aprox., 152 mm) de longitud dos veces en la dirección de la longitud para dar un cuadrado de 1-1/2" (aprox., 38 mm). La almohadilla se coloca sobre la superficie de una lámina recu bierta y se dispone un trozo cuadrado de 1" (aprox., 25,4 mm) de madera contrachapada sobre la parte superior de la almohadilla.

25. Se coloca un peso de 200 g sobre la parte superior del cuadrado de 1" y el panel se coloca en un horno a 117°F (aprox.

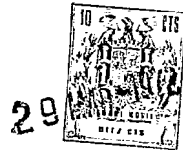


- 47°C) durante 30 minutos. Al final de este tiempo el panel se saca y se deja enfriar a temperatura ambiente, permaneciendo la almohadilla y el peso en su posición. Después de enfriamiento a temperatura ambiente, se sacan el peso y la almohadilla, se examina la superficie del recubrimiento de debajo de la almohadilla y se valora visualmente por lo que se refiere a la intensidad de cualquier dibujo impartido por la tela. Este ensayo proporciona una medida aproximada de la blandura de un recubrimiento a temperaturas moderadamente altas. - - - -
- 5.

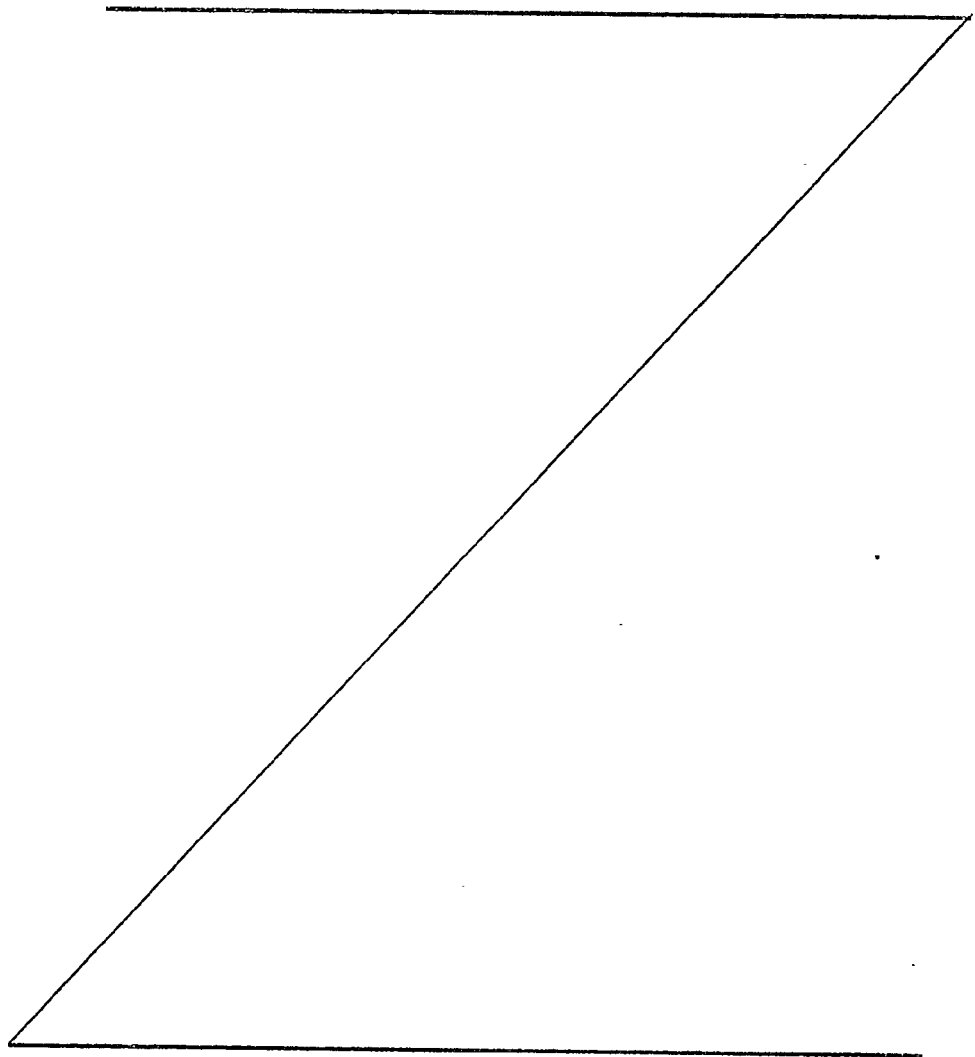
10.

EJEMPLO 28

- A título de ilustración de la termoconformabilidad de los recubrimientos obtenidos según la presente invención, se hinchan trozos de lámina acrílica plana, de un espesor de 1/8" (aprox., 3,1 mm) recubiertas con el poliuretano del Ejemplo 1 para constituir "cúpulas" semiesféricas de un diámetro de 4" (aprox., 100 mm), sin que se observe discontinuidad o desestratificación del recubrimiento (es decir no tienen lugar grietas en la superficie recubierta como ocurre con recubrimientos "duros"). Las cúpulas se forman sujetando primero la lámina recubierta (un cuadrado de aproximadamente 6", es decir unos 152 mm) entre dos placas metálicas cada una de las cuales tiene un orificio circular centrado de un diámetro de 4" (aprox., 100 mm). La placa de la parte superior es del tipo de un anillo partido y la placa inferior está provista de una toma de aire de desconexión rápida en el centro. Las placas y las muestras se mantiene unidas con abrazaderas en "C"
- 15.
- 20.
- 25.



5. y todo el conjunto se coloca en una estufa a 130°C durante aproximadamente 5 minutos. El conjunto se saca entonces de la estufa, se conecta a una tubería de aire y se aumenta lentamente la presión del aire (15-20 psi, es decir, unos 1,05-1,4 kg/cm²) hasta que se obtiene la forma semiesférica deseada. La presión del aire se mantiene hasta que la pieza se enfría suficientemente para retener su forma. - - - - -



TABLA

| <u>POLIURETANO</u> | <u>DESCRIPCION</u> | <u>¿ESTABLE A LA LUZ?</u> | <u>ASPECTO (CALIDAD OPTICA)</u> | <u>ADHERENCIA AL SUBSTRATO ACRILICO</u> | <u>CON CARBORUNDO CAYENTE Orig. 1500 3000</u> | <u>DUREZA KNOOP</u> | <u>VALORACION DEL ENSAYO DE MERCADO (M) x 10⁻⁴</u> | | |
|--------------------|--|---------------------------|---------------------------------|---|---|---------------------|---|-----|-----|
| 1 | Con enlaces transversales en un frasco | Si | Muy bueno | Mala | 1,1 | 91,7 | 19 | 0 | --- |
| 2 | Laca termoplástica | Si | Muchas liness | Buena | 1,1 | 72,1 | 2,8 | 0 | 2,6 |
| 3 | Laca termoplástica | Si | Rugosidades | Buena | 37,4 | 38,2 | 2,8 | 3 | --- |
| 4 | Con enlaces transversales en un frasco | Si | Rugosidades | Muy mala | 1,1 | 91,5 | 15 | 0 | --- |
| 5 | Laca termoplástica | No | Rugosidades | Buena | 4,3 | 3,4 | 4,5 | 3 | 3,2 |
| 6 | Laca termoplástica | No | Cráteres | Buena | 4,3 | 60,0 | 2,9 | 4 | --- |
| 7 | Laca termoplástica | Si | Muchos defectos | Buena | 1,1 | 95,7 | 8,0 | 0 | 3,0 |
| 8 | Con enlaces transversales en un frasco | Si | Bueno | Muy mala | 1,1 | 70,3 | 12,1 | 0 | --- |
| 9 | Con enlaces transversales en un frasco | Si | Bueno | Muy mala | 1,1 | 90,0 | 19,3 | --- | --- |

29 MAR



TABLA (CONTINUACION)

| <u>POLIURETANO</u> | <u>DESCRIPCION</u> | <u>¿ESTABLE A LA LUZ?</u> | <u>ASPECTO (CALIDAD OPTICA)</u> | <u>ADHERENCIA AL SUBSTRATO ACRILICO</u> | <u>CON ORIG. CARBORUNDO</u> | <u>% TURBIDEZ 1500</u> | <u>CAAYENTE 3000</u> | <u>DUREZA KNOOP</u> | <u>VALORACION DEL ENSAYO DE MARCADO</u> | <u>Peso Mol (M_w) x 10⁻⁴</u> |
|--------------------|---------------------------|---------------------------|---|---|-----------------------------|------------------------|----------------------|---------------------|---|---|
| 10 | Termoconformable (sólido) | Si | Excelente. Sin fenómenos superficiales que dañen las cualidades ópticas | Excelente | 1,1 | 6,0 | 6,0 | 8,0-10,3 | 1 | 5,0 |
| 11 | Termoconformable (sólido) | No | Limpido pero superficie apagada | Buena | 29,3 | 73,8 | -- | 1,5-2,7 | 2 | 8,4 |
| 12 | Termoconformable (sólido) | No | Recubrimiento turbido | Buena | 19,4 | 50,8 | 57,1 | 1,5-2,4 | 1 | 6,4 |
| 13 | Termoconformable (sólido) | No | Limpido pero muchos defectos superficiales | Buena | 1,1 | 16,2 | 18,6 | <1 | 2 | -- |
| 14 | Termoconformable (sólido) | No | Limpido pero superficie apagada | Buena | 6,5 | 56,9 | 59,2 | <1 | 1 | 7,4 |
| 15 | Termoconformable (sólido) | No | Recubrimiento turbido | Buena | 27,2 | 61,4 | -- | <1 | 1 | 6,0 |
| 16 | Laca termoplástica | No | Turbidez | Buena | 7,6 | 51,9 | 63,4 | 5,3-6,0 | 1 | 4,2 |
| 17 | Laca termoplástica | No | Turbidez | Buena | 23,9 | 50,8 | 57,9 | 4,8-5,8 | 0 | 3,9 |



TABLA (CONTINUACION)

| <u>POLIURETANO</u> | <u>DESCRIPCION</u> | <u>¿ESTABLE A LA LUZ?</u> | <u>ASPECTO (CALIDAD OPTICA)</u> | <u>ADHERENCIA AL SUBSTRATO ACRILICO</u> | <u>% TURBIDEZ CON CARBOHUNDO ORIF. 1500</u> | <u>CAYENTE 3000</u> | <u>DUREZA KNOOP</u> | <u>VALORACION DEL ENSAYO DE MERCADO</u> | <u>Peso Mol. (M^w) x 10⁻⁴</u> |
|--------------------|--|---------------------------|---------------------------------|---|---|---------------------|---------------------|---|--|
| 18 | Laca termoplástica | No | Muchos defectos | Buena | 38,9 | -- | 4,5-6,0 | 1 | 4,4 |
| 19 | Laca termoplástica | Si | Algunos "cráteres" | Buena | 1,1 | 67,5 | 4,5-6,0 | 3 | 3,4-3,8 |
| 20 | Laca termoplástica | Si | Algunos "cráteres" | Buena | 9,8 | 73,3 | 2,4-2,9 | 3 | 3,7 |
| 21 | Curable por la humedad en un frasco | No | Buen aspecto | Marginal | 5,4 | 17,1 | < 1 | 0 | 1,8 |
| 22 | Formación de enlaces cruzados en dos frascos | Si | Moteado | Muy mala | 5,4 | 95,8 | 19 | 0 | -- |
| 23 | Termofraguado análogo al nº 12. | Si | Buen aspecto | Buena | 1,1 | 31,5 | 9-11 | 0 | -- |





N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

5. 1.- Método de fabricación de artículos que incluyen un substrato y un recubrimiento, comprendiendo el substrato un polímero termoplástico y siendo el recubrimiento un recubrimiento resistente a la abrasión y ópticamente límpido, caracterizado por aplicar sobre el substrato un poliuretano alifático que es el producto de la reacción de un poliéster alifático con terminaciones hidroxilo y un diisocianato alifático o cicloalifático, siendo el poliéster el producto de reacción de un ácido dibásico y un glicol en una relación molar del orden de 1 ácido:1 glicol a 5 ácido:6 glicol, estando caracterizado además el poliuretano por (1) ser un uretano alifático no curable, sin enlaces transversales, del tipo laca y termoconformable, y por (2) tener un peso molecular del orden de 40.000 a 85.000. - - - - -

20. 2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliuretano tiene un peso molecular del orden de 48.000 a 68.000. - - - - -

25. 3.- Método según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque dicho substrato comprende una composición acrílica monofásica y no resistente al impacto que tiene una resistencia al impacto Izod menor de un pie-libra por pulgada de entalla (aprox., 0,0054 kilográmetros por milímetro). - - - - -



4.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque dicho substrato comprende una composición acrílica de alta resistencia al impacto que tiene una resistencia al impacto Izod mayor de un pie-libra por pulgada de entalla (aprox., 0,0054 kilográmetros por milímetro). - - -

5.

5.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque dicho substrato comprende substancialmente poli(metilmetacrilato). - - - - -

6.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, caracterizado porque dicho substrato comprende substancialmente policarbonato. - - - - -

10.

7.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, caracterizado porque dicho diisocianato alifático es bis(4-isocianatociclohexil)metano. - - - - -

8.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizado porque la relación de ácido dibásico a glicol es del orden de 2 ácido:3 glicol a 3 ácido:4 glicol. -

15.

9.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, caracterizado porque dicho ácido dibásico es ácido adípico. - - - - -

20.

10.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, caracterizado porque dicho glicol es 1,4-butanodiol o 1,6-hexanodiol. - - - - -



11.- Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho poliuretano es producido condensando el ácido dibásico y el glicol y polimerizando adicionalmente el producto de condensación con el diisocianato alifático. - - - - -

5.

12.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, caracterizado porque dicho poliuretano es producido prepolimerizando el ácido dibásico con el glicol; haciendo reaccionar, en una segunda etapa, un exceso estequiométrico de diisocianato alifático con el producto prepolimérico; y haciendo reaccionar glicol adicional con el producto de la segunda etapa. - - - - -

10.

13.- Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la aplicación se efectúa por recubrimiento por inmersión, recubrimiento por rociado, recubrimiento electrostático, recubrimiento con rodillos, recubrimiento con cuchillas o recubrimiento con cortinas. - - -

15.

14.- Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el poliuretano se aplica como recubrimiento en un solvente adecuado. - - - - -

20.

15.- "METODO DE FABRICACION DE ARTICULOS QUE INCLUYEN UN SUBSTRATO Y UN RECUBRIMIENTO". - - - - -



Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintinueve hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 29 MAR. 1972

P. A. M. CURELL SUÑOL

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'M. Curell Suñol'.