

406806

-9 SEP 1966



Int. Cl.: C09D 3/72

Int. Cl.: C07C, C07D // C09D

P A T E N T E  
D E  
I N T R O D U C C I O N

a favor de Doña Ana María MUÑOZ LIBORI, de nacionalidad española, residente en Barcelona, Calle Mariano Aguiló, 112, por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE SOLUCIONES DE PREPOLIMEROS DE POLIURETANOS".

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de nuevas composiciones para barniz de poliuretanos caracterizadas por un secado particularmente rápido y por una larga vida de almacen. Conciérne por otra parte, a los disolventes utilizables para su preparación.

5. Es conocido el preparar barniz de poliuretano según la técnica llamada de dos componentes. La formación de los polímeros de poliuretanos se obtiene entonces, mezclando, generalmente en un medio disolvente, poliisocianatos o prepolímeros de funciones -NCO libres con polioles, poliésteres, poliéteres,

10.

406806



polioles-poliésteres, polioles-poliéteres o con poliaminas alifáticas, aromáticas o cicloalifáticas. La reacción de poli-condensación, comienza después de la mezcla, se prosigue después con la aplicación sobre el soporte.

5. Es también conocido el preparar barnices utilizando composiciones llamadas, de un componente, que se secan gracias a la humedad atmosférica. En estos casos se emplean, soluciones de prepolímeros de funciones -NCO libres, funciones -NCO que reaccionan , después de la aplicación sobre el

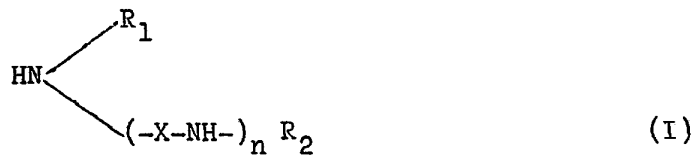
10. soporte, con la humedad atmosférica. Esta reacción conduce a una reticulación, pero el secado es en general bastante lento.

La velocidad de secado de las composiciones de uno o dos componentes puede ser aumentada al añadir catalizadores.

15. Sin embargo, no ha sido posible hasta el momento, obtener simultáneamente un secado rápido y una vida de almacen prolongada.

Se ha visto, conforme a la presente invención que es posible realizar barnices que alcanzan el estado fuera de polvo en algunos minutos y secan generalmente en menos de una hora, utilizando como disolventes para la disolución prepolímeros de poliuretanos que poseen funciones -NCO libres de mezclas que comprenden uno o varios disolventes, así como uno o varios compuestos de fórmula general:

20.





456806

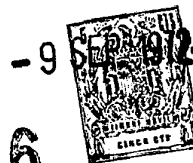
en la que n representa el número 0 ó 1, X representa un radical arileno,  $R_1$  y  $R_2$  representan átomos de hidrógeno, grupos alquilo de cadena recta o ramificada, grupos cicloalquilo o arilo o, cuando n es igual a 0, juntos forman un heterociclo que posee al menos el átomo de nitrógeno como hetero-átomo.

5. Los disolventes que entran en la composición de los disolventes son los del tipo para barnices desprovistos de grupos hidróxido. Como tales se puede citar los disolventes aromáticos: tolueno, xileno, los ésteres como: el acetato de etilo, acetato de butilo, los acetatos de los éteres monometílico o etílico del etilenoglicol, las cetonas como la metil-etil-cetona, metil-isobutilcetona, etilamilcetona, ciclohexanona.

15. Como compuestos de la fórmula (I) particularmente ventajosos para la preparación de disolventes se puede citar el amoníaco, las dimetil y dietil-aminas, dipropilamina, la metilbutilamina, la etilbutilamina, la morfolina, el pirrol, la pirrolidina, el imidazol, el triazol, la diamino-4,4'-dicloro-3,3'-difeníl-metano. El amoníaco puede ser utilizado en el estado anhidro o en el estado de solución acuosa. Las diamidas pueden ser utilizadas en asociación con las monoamidas.

20. Por otra parte, algunas veces, es ventajoso añadir a los disolventes uno o varios alcoholes primarios. Estos alcoholes son preferentemente alcoholes primarios que poseen de 1 a 10 átomos de carbono.

25. En el momento de la disolución del prepolímero de funciones libres -NCO obtenido según procedimientos conocidos, se elige una cantidad de disolvente tal que la relación: número



406806

de funciones -NCO número de funciones nitrogenadas está comprendido entre 0,1 y 10, preferentemente 0,8 y 1. Para este efecto son tomados en cuenta las funciones nitrogenadas reactivas, es decir aquéllas en que el átomo de nitrógeno está unido a 1, 2 ó 3 átomos de hidrógeno.

5.

La cantidad de alcohol primario eventual, puede variar dentro de muy grandes límites, por ejemplo, hasta 10 veces el peso del prepolímero.

En las soluciones resultantes de la mezcla de las soluciones del prepolímero con los disolventes y que contienen eventualmente alcoholes primarios pueden añadirse colorantes, pigmentos y tensores de película.

10.

Estas composiciones pueden por otra parte, ser emulsionadas en agua, sin que ésta tenga influencia sobre la vida de almacén. Estas emulsiones son estables y se conservan varios meses.

15.

Las soluciones y emulsiones según la invención son utilizables como composiciones de revestimiento para madera, papel, cuero, vidrio, etc. Son aplicables por pincelado inmersión, pulverización. El secado puede tener lugar a la temperatura ambiente o con calefacción a las temperaturas comprendidas preferentemente entre 30 y 120°C.

20.

Estas soluciones y emulsiones están caracterizadas por una gran vida de almacen que la presencia de alcoholes primarios contribuye a aumentar. Este periodo se extiende a varios días. Las soluciones y dispersiones según la invención poseen, por otra parte, la ventaja de dar barnices de poliuretanos que secan muy rápidamente. Modificando la composición de los

25.

406806



disolventes es posible, finalmente, intervenir en las propiedades de las películas: velocidad de secado, brillo, flexibilidad.

5. Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitarla, Las partes indicadas se entienden en peso.

E J E M P L O 1.

10. Se prepara según una técnica conocida un prepolimero de poliuretano, condensando 2 moles de pentaeritrilo oxipropileno (peso molecular aproximadamente 400) producto conocido con el nombre de "Pluracol PeP 450" con 8 moles de tolueno diisocianato en estado de mezcla 80-20 de isómeros 2-4 y 2-6 (relación NCO/OH=2) y condensando a continuación el polímero así obtenido con un mol de polioxipropilenglicol (peso molecular aproximadamente 2000), producto conocido en el

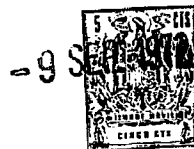
15. mercado con el nombre de "Pluracol P 2010". El prepolimero es obtenido bajo forma de solución al 70% de extracto seco en los disolventes para poliuretanos como hidrocarburos aromáticos, ésteres, cetonas. 100 partes de esta solución son mezcladas con 200 partes de disolvente reactivo que comprende los elementos siguientes:

20.

|  |            |
|--|------------|
| Tolueno . . . . .  | 500 partes |
| Acetato de butilo . . . . .                              | 100 "      |
| Acetato de etilo . . . . .                               | 300 "      |
| Metiletilcetona . . . . .                                | 100 "      |
| Etanol de 95° . . . . .                                  | 1000 "     |
| Solución de amoníaco al 21% de NH <sub>3</sub> . . . . . | 70 "       |

Esta mezcla, cuya vida de almacén es superior a 48 horas, es aplicada por proyección con una pistola aerográfica

406806



sobre un soporte fibroso (cuero acabado, madera...) o no fibroso. El barniz así realizado queda libre de polvo en 10 minutos aproximadamente y seco en 20 minutos más o menos.

5. A título de comparación, el mismo prepolimero diluido con 200 partes de un disolvente preparado como el precedente pero sin etanol y el amoniaco da, en las mismas condiciones de aplicación, un barniz que no llega a estar libre de polvo hasta las 8 horas y no se seca hasta las 24 ó 28 horas.

E J E M P L O 2.

10. Se procede como en el jemplo, 1, la pentaeritrita oxipropileno de la primera condensación es reemplazada por la glicerina oxipropileno (P.M. aproximadamente 400) producto conocido en el mercado bajo el nombre de "Pluracol GP 430" en el que se condensan 2 moles con 6 moles de tolueno di-isocianato.

15. El barniz obtenido está también libre de polvo en 10 a 15 minutos y seco en 20 a 30 minutos.

E J E M P L O 3.

20. El prepolimero descrito en el ejemplo 1 es puesto en solución con los disolventes siguientes, a razón de 100 partes de solución de prepolimero al 70% de extracto seco para 200 partes de disolvente reactivo.

|   |            |
|---|------------|
| A. Tolueno . . . . .                                    | 475 partes |
| Acetato de butilo . . . . .                             | 100 "      |
| Metiletilcetona . . . . .                               | 85 "       |
| Éter monoetilico del etilenglicol. . . . .              | 100 "      |
| Etanol de 95° . . . . .                                 | 1250 "     |
| Solución de amoniaco a 21% de NH <sub>3</sub> . . . . . | 96 "       |

406806

-9



- B. preparado como A, pero reemplazando el etanol por acetona;
- C. preparado como A, pero reemplazando el amoniaco acuoso por el amoniaco gaseoso  $NH_3$  en cantidad equimolecular, siendo introducido este por burbujeo.
- 5. D. preparado como C, pero reemplazando el etanol por acetona
- E. preparado como A, pero reemplazando el amoniaco por dietilamina en cantidad equimolecular.
- F. preparado como E, pero reemplazando el etanol por acetona.
- G. preparado como A, pero reemplazando el amoniaco por morfina en cantidad equimolecular.
- 10. H. preparado como G, pero reemplazando el etanol por acetona.
- I. preparado como A, pero utilizando solamente tolueno, acetato de butilo, metiletilcetona, éter monoetilico de etilenglicol, en las proporciones indicadas.
- 15. La vida de almacen de las diferentes mezclas obtenidas ha sido determinada. El grado de brillo de las hojas secas aplicadas sobre placas de vidrio ha sido medido (aparato Photovolt- angulo de incidencia  $60^\circ$ ), y la duración del secado de las hojas es semejante a la de una hoja seca de  $50 \text{ g/m}^2$ .
- 20.

Los resultados están reunidos en el cuadro adjunto.

|   | <u>Vida de almacen</u> | <u>Duración de secado</u> | <u>Brillo</u>      |
|---|------------------------|---------------------------|--------------------|
| A | 72 h                   | 26 minutos                | aproximadamente 55 |
| B | 8 a 24 h               | 26 "                      | " 45               |
| C | 72 h                   | 20 "                      | " 50               |
| D | 8 a 24 h               | 28 "                      | " 30               |
| E | 72 h                   | 26 "                      | " 85               |
| F | 8 a 24 h               | 19 "                      | " 80               |

406806



|   |          |            |                 |    |
|---|----------|------------|-----------------|----|
| G | 72 h     | 31 minutos | aproximadamente | 80 |
| H | 8 a 24 h | 31 "       | "               | 75 |
| I | 72 h     | 48-72 "    | "               | 70 |

Estos resultados demuestran:

- a) que el etanol conduce a vidas de almacen más largas que la acetona,
- b) que la utilización de disolvente reactivo acelera considerablemente el secado,
- 5. c) que el grado de brillo obtenido está en función de la composición del disolvente reactivo aplicado y puede ser así fácilmente modificado.

E J E M P L O 4.

10. El prepolímero descrito en el ejemplo 2 es puesto en disolución con los siguientes disolventes, a razón de 100 partes de solución de prepolímero al 70% de extracto seco para 200 partes de disolvente reactivo:

Disolvente A:

|   |            |
|---|------------|
| ciclohexanona . . . . .                       | 170 partes |
| acetato de etilo . . . . .                    | 430 "      |
| acetato de butilo . . . . .                   | 400 "      |
| etanol de 95° . . . . .                       | 1 000 "    |
| diamino-4,4'-dicloro-3,3'-difenilmetano . . . | 91,5 "     |

Disolvente B:

15. Este disolvente comprende los mismos constituyentes que el disolvente A, salvo en lo que concierne al etanol, siendo reemplazadas las 1000 partes de etanol por 1000 de acetona.

La mezcla obtenida con el disolvente A tiene una vida de almacén superior a 72 horas mientras que la vida de

406806<sup>9</sup>



almacén de la mezcla obtenida con el disolvente B solo es de 15 horas.

Las dos mezclas proyectadas sobre cuero en la pistola aerográfica están libres de polvo al cabo de 1 hora aproximadamente.

5.

E J E M P L O 5.

Se prepara según medios conocidos un polímero de poliuretano, condensando 1,7 moles de glicerina oxipropileno (peso molecular de aproximadamente 400) y 0,3 moles de trimetilolpropano oxipropileno (peso molecular de aproximadamente 2500) producto conocido en el mercado con el nombre de "Pluralcol TP 2540" con 6 moles de tolueno di-isocianato en estado de mezcla 80-20 de isómeros 2,4 y 2,6 (relación NCO/OH=2) y condensando a continuación el prepolímero así obtenido con un mol de polioxipropilenglicol (peso molecular de aproximadamente 2000).

10.

15.

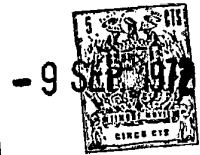
Este prepolímero es obtenido bajo forma de soluciones al 70% de extracto seco en los disolventes usuales de los poliuretanos tales como los mencionados en el ejemplo 1. 100 partes de esta solución son mezcladas con 200 partes de un disolvente reactivo que comprende los elementos siguientes:

20.

|  |            |
|--|------------|
| Ciclohexanona . . . . .                          | 170 partes |
| acetato de etilo . . . . .                       | 430 "      |
| acetato de butilo . . . . .                      | 400 "      |
| metanol . . . . .                                | 1 000 "    |
| solución de amoniaco al 21% de NH <sub>3</sub> . | 96 "       |

La mezcla resultante tiene una vida de almacen de varios días, y la película obtenida por proyección con una pis-

406806



tola aerográfica seca en 30 ó 35 minutos.

5. A título de comparación, la misma solución de prepolímero diluido en las mismas condiciones con una mezcla de ciclohexanona, acetato de etilo y acetato de butilo en las proporciones indicadas y aplicado según el mismo modo operativo, de una película seca de 48 a 72 horas.

E J E M P L O 6.

10. La solución resultante de la mezcla citada en el ejemplo 3A es puesta en emulsión en agua en presencia de un agente emulsionante en las siguientes proporciones:

|                     |            |
|---------------------|------------|
| Mezcla 3A . . . . . | 600 partes |
| no ionico . . . . . | 50 "       |
| agua . . . . .      | 400 "      |

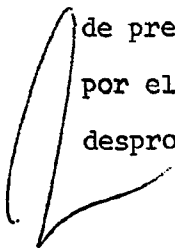
Esta emulsión se conserva durante unos 8 meses, sin alteración ni coagulación. Permite obtener por proyección, una pelicula que seca aproximadamente en 30 minutos.

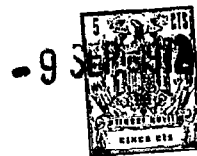
- . -

N O T A

15. Se reivindica como objeto de la presente patente de introducción:

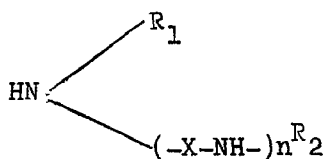
1. Procedimiento para la obtención de soluciones de prepolímeros de poliuretanos, caracterizado esencialmente por el hecho de poner en contacto con disolventes orgánicos desprovistos de grupos hidróxi, uno o varios compuestos ni-





406806

trosos de fórmula general:



en la que n representa cero o uno, X representa un radical arileno, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representan átomos de hidrógeno, grupos alquilo, cicloalquilo o arilo, o, cuando n es igual a cero, forman en conjunto un heterociclo que posee al menos el átomo de nitrógeno como heteroátomo.

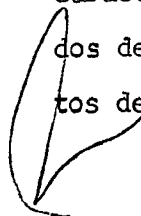
5. Forman en conjunto un heterociclo que posee al menos el átomo de nitrógeno como heteroátomo.

10. 2. Procedimiento para la obtención de soluciones de prepolímeros de poliuretanos, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de incluir la acción de uno o varios alcoholes primarios.

15. 3. Procedimiento para la obtención de soluciones de prepolímeros de poliuretanos, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que la proporción: número de funciones NCO a número de funciones nitrosas está comprendido entre 0,1 y 10 preferentemente entre 0,8 y 1.

4. Procedimiento para la obtención de soluciones de prepolímeros de poliuretanos, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que el producto resultante es emulsionado en agua.

20. 5. Procedimiento para la obtención de soluciones de prepolímeros de poliuretanos, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de utilizar disolventes seleccionados del grupo que comprende disolventes orgánicos desprovistos de grupos hidróxidos, uno o varios compuestos nitrogena-



406806



dos como los definidos y uno o varios monoalcoholes primarios.

6. Procedimiento para la obtención de soluciones de prepolímeros de poliuretanos.

La presente memoria descriptiva consta de doce hojas foliadas escritas a máquina por una sola cara.

Barcelona, 9 de septiembre de 1.972

Ana María MUÑOZ LIBORI

P.a.