

17  
1933

Int. Cl. B 24 H

417939

417939

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

por "PROCEDIMIENTO PARA RECUBRIR OBJETOS DE CAUCHO POLIOLEFINICO SATURADO O SIN SATURAR, VULCANIZADOS Y PRETRATADOS" a favor de la firma alemana CHEMISCHE WERKE HULS A.G., domiciliada en 4370 MARL, Alemania.

MEMORIA DESCRIPTIVA

El objeto del invento es un procedimiento para recubrir objetos de caucho poliolefinico saturado o sin saturar, vulcanizados y pretratados, con ayuda de agentes de recubrimiento consistentes en isocianatos, resinas saturadas de oligo o poliésteres con contenido de grupos hidroxilos, y eventualmente pigmentos y materiales auxiliares corrientes.

5. Por lo general no es usual barnizar objetos de caucho vulcanizable, puesto que los cauchos se emplean preponderantemente debido a sus propiedades funcionales. Ahora bien, se conocen excepciones  
10. en ciertos cauchos especiales, que hallan aplicación en objetos in-

417939



17 AGO 1973

fluenciados fuertemente por el diseño. A este particular se hace referencia sobre todo al empleo en la industria del automóvil de objetos de cauchos poliolefinicos saturados o sin saturar, vulcanizados y recubiertos.

5. Por la revista "Rubber World", Febrero 1972, páginas 31 y siguientes, se conoce ya un procedimiento para barnizar objetos vulcanizados de caucho de etileno-propileno sin saturar, empleando para ello barnices endurecibles por isocianatos. En este procedimiento se trata por lo pronto la superficie del objeto a barnizar, sometién<sup>do</sup>la a un proceso de varias etapas, es decir, limpieza, sensibilización y radiación ultravioleta. A continuación de este tratamiento previo sigue entonces el barnizado propiamente dicho, en un proceso de dos etapas. A este particular se aplica por lo pronto una imprimación que, después de endurecida, se provee de un barniz final.
- 10.
- 15.

Este procedimiento, perteneciente al estado actual de la técnica, resulta costoso debido a sus muchas operaciones, y por consiguiente antieconómico.

20. El invento se ha propuesto por lo tanto desarrollar un procedimiento en el que sobre objetos vulcanizados de caucho poliolefinico saturado o sin saturar, se aplica de manera sencilla, mediante el empleo de barnices endurecibles por isocianatos, un recubrimiento que posee una buena adherencia, alta elasticidad, una superficie resistente al rayado y, eventualmente, un gran brillo.

25. Este problema ha sido resuelto de manera sorprendente, por el hecho de que los objetos se tratan previamente por lo pronto con una solución eventualmente acuosa de un agente oxidante fuerte, o bien mediante radiación con luz ultravioleta, a continuación de lo cual se tratan de la manera conocida con un agente de recubrimiento, cuyo
30. aglomerante

417939 17



5. a) se compone de resinas saturadas, de oligoésteres que contienen grupos hidroxilos y con pesos moleculares de 250 hasta 3500, cuyo componente alcohólico, al menos bifuncional, consiste en 20 hasta 100% en moles de 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano, y
- b) de isocianatos bi y/o polifuncionales, debiendo la relación entre grupos de isocianatos y grupos hidroxilos de las resinas de oligoésteres ascender a 0,75 : 1 hasta 1 : 1.

10. Por cauchos poliolefinicos saturados y no saturados deben entenderse dentro del marco de este invento productos que se obtienen, por ejemplo, conforme a las solicitudes de patentes alemanas publicadas Nº 1.570.352, 1.595.447 y 1.720.450 a partir de etileno, una o varias  $\alpha$ -olefinas con 3 a 8 átomos de carbono, y eventualmente una o varias multiolefinas, con ayuda de los llamados catalizadores

15. Ziegler-Natta, que además pueden contener adicionalmente activadores y modificadores, todo ello en solución o dispersión a temperaturas de  $-30$  a  $+100^{\circ}\text{C}$ .

20. Son preferibles cauchos saturados poliolefinicos consistentes en 30 a 90% en peso de etileno y 70 a 10% en peso de propileno y/o buteno-(1), y cauchos poliolefinicos no saturados que, además de etileno y propileno y/o buteno-(1), contienen una multiolefina en los límites indicados en los cauchos poliolefinicos saturados, a saber, en una cantidad tal, que en los cauchos existan 0,5 a 30 enlaces dobles por cada 1000 átomos de carbono. Multiolefinas especialmente preferidas son cis y trans-hexadieno-(1,4), dicitlopentadieno, norbonas metilénicas, etilidénicas y propenilénicas.

25. Los objetos de cauchos poliolefinicos saturados o sin saturar, cargados eventualmente con negro de humo u otras cargas, se vulcanizan de la manera conocida durante o después de su moldeo, antes

30. de que sean recubiertos por el procedimiento conforme al invento.

417939

17 AGO



La primera etapa del procedimiento de acuerdo con el invento consiste en un pretratamiento de una sola etapa de la superficie de los objetos a recubrir, empleando para ello una solución, eventualmente acuosa, de un agente oxidante fuerte, o mediante radiación

5. con luz ultravioleta.

Este pretratamiento provoca una buena adherencia del recubrimiento a aplicar más tarde sobre los objetos vulcanizados de cauchos poliolfínicos saturados o sin saturar.

Agentes oxidantes fuertes que se emplean para el tratamiento

10. previo son, por ejemplo, el ácido crómico, el ácido peroxiacético, el permanganato potásico, el cloro, hipocloritos, el ácido nítrico, mezclas de ácido nítrico con ácido clorhídrico y, en especial, el ácido cromosulfúrico. Estos agentes oxidantes, o respectivamente sus

15. soluciones acuosas, son hechos actuar durante 1 a 30 minutos, a 100 a 150°C, sobre la superficie de los objetos. Después de tratados, los

20. objetos se lavan concienzudamente con agua y se secan. En el tratamiento previo con luz ultravioleta, los objetos se limpian por lo general con disolventes, tales como hidrocarburos aromáticos, cetonas y/o ésteres, a continuación se secan, y después se irradian. El

25. tiempo de pretratamiento asciende, por ejemplo bajo una lámpara de cuarzo del tipo B 700, y a una distancia predeterminada entre la lámpara y el objeto de 30 cm, a aproximadamente 30 minutos, acortándose si se eleva la intensidad de la radiación y se disminuye la separación entre la lámpara y el objeto.

De los dos métodos de tratamiento previo, se prefiere el pretratamiento con agentes de oxidación fuertes, puesto que éste puede practicarse por el favorable y económico procedimiento de inmersión. Gracias a esta medida, la superficie de objetos moldeados es tratada también previamente en puntos difícilmente accesibles. En

30. el tratamiento previo con luz ultravioleta, por el contrario, uni-

417939



camente se puede conseguir con un gran gasto técnico una densidad uniforme de irradiación sobre la superficie de objetos moldeados, debido a la propagación rectilínea de la radiación.

5. Al tratamiento previo le sigue, como segunda etapa, el recubrimiento propiamente dicho con el agente de recubrimiento. La aplicación del agente de recubrimiento puede tener lugar a este respecto, tanto por el procedimiento de colada, como también por el procedimiento de pulverización de uno o dos componentes.

10. Las resinas de oligoésteres con contenido de grupos hidroxilos, contenidas en el aglomerante, están caracterizadas por un peso molecular de 250 hasta 3500, con preferencia de 1000 a 3000, y por el contenido de 20 a 100% en moles de 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano, en calidad de componente alcohólico.

15. En los oligoésteres citados puede encontrarse el 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano en su forma cis o trans, o bien como mezcla de ambas formas. Para la obtención de resinas de oligoésteres lineales saturados se pueden emplear, a la vez que el 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano, 0 hasta 80% en moles de otros dioles, tales como, por ejemplo, etilenglicol, propandiol-(1,2), propandiol-(1,3), butandiol-(1,3), butandiol-(1,4), hexandioles ó 2-etil-hexandiol-(1,3).

20. En la obtención de resinas de oligoésteres saturados ramificados, se pueden sustituir hasta 40% en moles del componenete diol por alcoholes trifuncionales o más elevados, tales como, por ejemplo, glicerina, trimetilpropano o pentaeritrita.

25. Para la obtención de resinas de oligoésteres saturados, lineales o ramificados, se emplean ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o cicloalifáticos y alifáticos, ascendiendo la relación molar entre ácidos aromáticos y/o cicloalifáticos, y ácidos dicarboxílicos alifáticos, a 3 : 1 hasta 1 : 1. Como ácidos dicarboxílicos aromáticos o cicloalifáticos son apropiados, por ejemplo, el ácido ftálico o iso

30.

417939

17



ftálico, el ácido hexahidrotereftálico, el ácido tetrahidroftálico o el ácido hexahidroftálico, pudiendo los ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos ser empleados en su forma trans o cis, o bien como mezcla de ambas formas.

5. Como ácidos dicarboxílicos alifáticos son apropiados especialmente el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido suberínico, el ácido sebácico o el ácido decandicarboxílico. Ahora bien, se pueden emplear también ácidos dicarboxílicos no saturados, tales como, por ejemplo, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido itacónico o el ácido citracónico, si bien es preferible el empleo de ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados.

10. En lugar de los ácidos dicarboxílicos libres se pueden emplear también sus ésteres con alcanoles de cadena corta, por ejemplo, éster dimetílico, dietílico o dipropílico. Siempre que los ácidos dicarboxílicos formen anhídridos, pueden emplearse también éstos, por ejemplo, anhídrido ftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido succínico, anhídrido glutárico o anhídrido maléico.

15. La obtención de los oligoésteres puede llevarse a cabo por todos los procedimientos conocidos y usuales, con o sin catalizador, haciendo pasar o no una corriente de gas inerte, por condensación en solución, por condensación de masas fundidas, o por esterificación azeotrópica a temperaturas de hasta 250°C ó superiores, extrayéndose continuamente el agua liberada o los alcanoles liberados.
20. La esterificación discurre en forma casi cuantitativa, pudiendo seguirse su curso mediante la determinación de los índices de hidróxilo y de ácido. El peso molecular se puede regular de manera sencilla a través de la relación entre el alcohol y el ácido dicarboxílico empleados.

25. Como isocianatos sirven los productos di y/o polifuncionales
- 30.

417939

17



existentes en el comercio, por ejemplo, Desmodur N, Desmodur L, isofofon-diisocianato o trimetilenhexameten-diisocianato.

En los aglomerantes es ventajoso que la relación entre los grupos isocianatos y los grupos hidroxilos de las resinas de oligoésteres asienda a 0,75 : 1 hasta 1 : 1:

5.

Para la obtención de los recubrimientos se disuelven las resinas de oligoésteres en hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno o xilol, eventualmente en combinación con ésteres, cetonas o ésteres glicoletericos. La solución de resina de oligoésteres, a la que eventualmente se agregan pigmentos y materiales auxiliares, se mezcla con los isocianatos mencionados, disueltos por ejemplo en hidrocarburos aromáticos, ésteres, cetonas o ésteres glicoletericos.

10.

Los agentes de recubrimiento pueden contener los pigmentos y materiales auxiliares usuales, por ejemplo, pigmentos, barnices de igualación como resinas de urea-formaldehido, y aceleradores de la reticulación tales como dilaurato de dibutilestano, octoato de cinc o aminas terciarias.

15.

La adherencia del recubrimiento puede aumentarse agregando al agente de recubrimiento 5 a 30% en peso, con relación a la totalidad del aglomerante, de una resina de poliéster no saturada, exenta de estirolo. Estas resinas de poliéster pueden adquirirse en el comercio bajo la denominación de resina sintética LPW ó LTH.

20.

Finalmente se puede variar de manera reproducible el grado de brillo del recubrimiento mediante la adición de productos para opacificar, tales como, por ejemplo, ácidos silícicos dispersos coloidalmente, talco o ceras.

25.

El endurecimiento del recubrimiento tiene lugar a temperaturas de entre 20 y 120°C, en tiempos de 5 horas hasta 2 minutos.

Los gruesos de las capas de los recubrimientos secos oscilan por lo general entre 10 y 80  $\mu\text{m}$ .

30.

417939

17



- Por el procedimiento de acuerdo con el invento se pueden aplicar de manera sencilla y económica recubrimientos sobre objetos vulcanizados de caucho poliolefínico saturado o sin saturar, recubrimientos que se caracterizan por su buena adherencia, alta elasticidad, excelente dureza de superficie y, eventualmente, por un gran brillo.
- 5.

El ejemplo siguiente servirá para explicar el procedimiento conforme al invento.

Ejemplo

10. a) Obtención del agente de recubrimiento

18 partes en peso de una resina saturada de oligoésteres, con grupos hidroxilos, que contiene 80% en moles de 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano como componenete diol, posee un peso molecular medio de 2900 y un índice de OH de aproximadamente 85 mg de KOH/g

15. de oligoéster, se disuelven en 12 partes en peso de xilol, se pigmentan con dióxido de titanio y se mezclan con 6 partes en peso de resina sintética ITW, disueltas en 4 partes en peso de xilol. Se agregan 5,0 partes en peso de isocianato (Desmodur<sup>R</sup>N 100) disueltas en 1,5 partes en peso de una mezcla de etilglicolacetato y xilol (relación de peso: 1 : 1), y la mezcla se diluye con 21,5 partes en peso de la mezcla de etilglicolacetato y xilol indicada más arriba.
- 20.

- b) Elaboración de los recubrimientos y análisis de los resultados

25. El agente de recubrimiento obtenido conforme a a) se pulveriza mediante pistola sobre piezas moldeadas de caucho de etileno/propileno o de etileno/propileno/poliolefina, que previamente han sido tratadas de manera oxidativa con ácido cromosulfúrico. El recubrimiento se endurece al cabo de 20 minutos a 60°C. El análisis de los recubrimientos se efectúa después de 24 horas de almacenaje a 23°C.
30. Se miden el brillo por el procedimiento de Lange, la adherencia en

417939

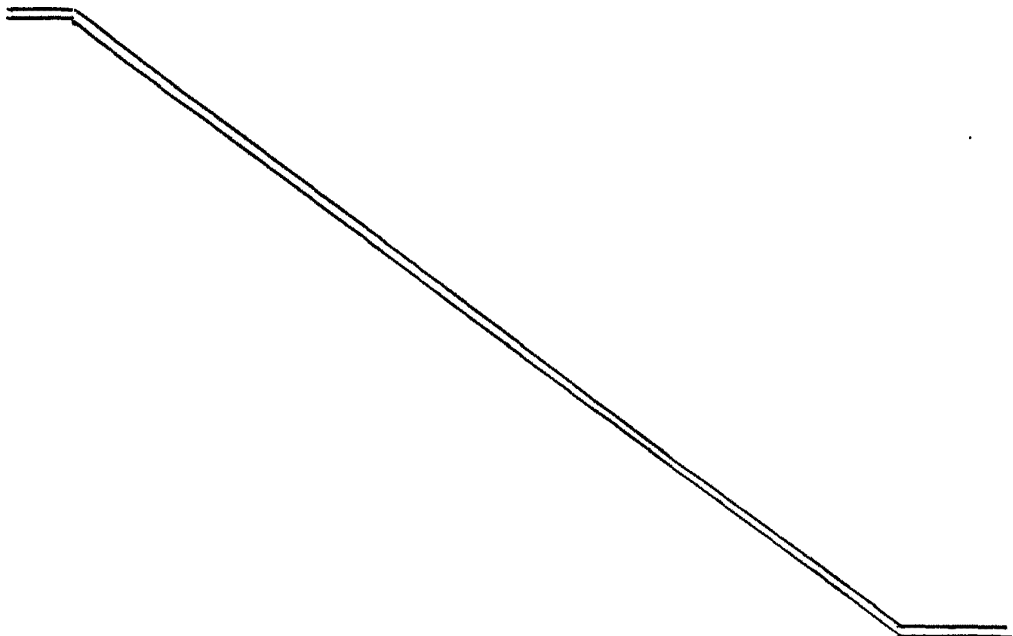
17/08/1973



una sección de rejilla (norma DIN 53.151), la elasticidad, la resistencia frente al xilol (inmersión durante 15 minutos en xilol a 20°C), y la dureza de superficie.

c) Resultados de los análisis

5. Todas las muestras, tanto el objeto de caucho de etileno/propileno vulcanizado, como también los objetos de caucho de etileno/propileno/poliolefina vulcanizado, con los componentes poliolefínicos dicitlopentadieno, etilidennorbornas y hexadieno-(1,4), presentaron propiedades excelentes para la técnica del barnizado, tal
10. como se desprende de la especificación siguiente:
- Brillo :  $> 100\%$
  - Adherencia : Muy buena, Gt = 0
  - Elasticidad: Muy buena; no se producen roturas al deformarse los objetos
15. Resistencia
- al xilol : No se observa ningún efecto perjudicial
  - Dureza : Resistente a los arañazos, resistente al rayado.



417939

17



N O T A

Hecha la descripción del presente invento se hace constar que la presente solicitud se acoge a la prioridad de la solicitud de la Patente alemana Nº P 22 41 413.7, depositada el día 23 de Agosto de 1972 y que lo que se declara como nuevo y de propia invención comprende las reivindicaciones siguientes:

5. 1.- Procedimiento para recubrir objetos de caucho poliolefinico saturado o sin saturar, vulcanizados y pretratados, con ayuda de agentes de recubrimiento consistentes en isocianatos, resinas de oligo o poliésteres saturadas y con contenido de grupos hidroxilos, y eventualmente pigmentos y materiales auxiliares corrientes, c a - r a c t e r i z a d o porque los objetos se tratan previamente por lo pronto con una solución eventualmente acuosa de un agente oxidante fuerte, o bien mediante radiación con luz ultravioleta, a continuación de lo cual se tratan de la manera conocida con un agente de recubrimiento, cuyo aglomerante se compone de resinas saturadas de oligoésteres que contienen grupos hidroxilos y con pesos moleculares de 250 hasta 3500, cuyo componente alcohólico, al menos bifuncional, consiste en 20 hasta 100% en moles de 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano, y de isocianatos bi y/o polifuncionales, de-  
10. biendo la relación entre grupos de isocianatos y grupos hidroxilos de las resinas de oligoésteres ascender a 0,75 : 1 hasta 1 : 1.  
15. 2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, c a - r a c t e r i z a d o porque los objetos vulcanizados consisten en caucho de etileno-propileno.
20. 3.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, c a - r a c t e r i z a d o porque los objetos vulcanizados consisten en caucho de etileno/propileno/multiolefina en los que la multio-

417939

17 AGO 1973



lefina es hexadieno-(1,4), dicitlopentadieno, norbornas metilénicas, norbornas etilidénicas o norbornas propenilénicas.

4.- Procedimiento para recubrir objetos de caucho poliolefinico saturado o sin saturar, vulcanizados y pretratados.

5. Según se describe y reivindica en la presente Memoria que consta de onze hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a 17 de Agosto de 1973

CHEMISCHE WERKE HULS, A.G.

P.a.

JAIME ISERN

p.p.

Firmado: JOSE F. NIETO

U/