



ESPAÑA

10 ES	11 NÚMERO <b>448946</b>	10 A1
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION	

**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES: 31 NÚMERO	32 FECHA	33 PAIS
75 18849	17 Junio 1975	FRANCIA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G; B65D	

54 TITULO DE LA INVENCION

METODO DE FABRICACION DE UN REVESTIMIENTO EN POLIURETANO PARA LA PROTECCION DE RECIPIENTES DE VIDRIO.

**CONCEDIDA**

71 SOLICITANTE(S)

SOCIETE GENERALE POUR L'EMBALLAGE

28 MAR. 1977

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

75849 PARIS - CEDEX 17 - 7, Rue Eugene Flachet

72 INVENTOR (ES)

Michel MOSSE, el cual cede todos sus derechos a la sociedad solicitante.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. FRANCISCO JAVIER PLAZA Y SAINZ DE CENZANO

La presente invención se refiere a un método de fabricación de poliuretanos como revestimientos exteriores de recipientes de vidrio utilizados bajo presión o en vacío como las botellas destinadas a bebidas gaseosas, los recipientes en vacío tales como los tubos fluorescentes, las ampollas eléctricas, los tubos catódicos estancos, aparatos que trabajan en vacío o bajo presión.

Quando tales recipientes o recipientes se rompen accidentalmente bajo el efecto de una presión excesiva o de un choque, fragmentos de vidrio son proyectados en todas direcciones y pueden causar heridas graves.

El revestimiento de los recipientes o recipientes por los poliuretanos permite evitar en gran parte este inconveniente. Además permite aligerar las botellas porque el revestimiento plástico proporciona un aumento de la resistencia mecánica y protege la pared de los recipientes contra los choques, ya en el curso de las operaciones de embotellado, ya durante diversas manipulaciones del fabricante o del consumidor.

Este revestimiento presenta igualmente la ventaja de resistir a las soluciones alcalinas utilizadas para lavar las botellas.

Por otra parte se sabe que estos revestimientos tienen, de una manera general, las propiedades ventajosas siguientes:

- ..buena adherencia sobre el vidrio
- . elasticidad elevada
- . buena resistencia a las inclemencias.
- . estabilidad del brillo
- . buena resistencia al agua y a las soluciones alcalinas.

Sin embargo, la Solicitante ha constatado que la condensación de cualquier tipo de isocianatos con cualquier tipo de -

componentes de hidróxilos no conduce necesariamente a unos poliuretanos que permiten obtener revestimientos muy satisfactorios.

Las propiedades de las películas de poliuretanos varían en efecto con los constituyentes de base de polímero.

5           - si la poliadición se efectúa partiendo de cadenas cortas de polioles lineales y de poliisocianatos se obtienen unos revestimientos desprovistos de propiedades elásticas;

10           - la presencia de núcleos aromáticos disminuye las posibilidades de rotación de ciertas unidades de la cadena y aumenta la rigidez de las películas obtenidas; el efecto contrario se obtiene con largas cadenas alifáticas porque en este caso - la reticulación es menos importante y la película es más flexible;

15           - las películas de revestimiento obtenidas son por tanto más duras y resisten mejor a los agentes químicos que la contenida en hidróxilos uretanizados del compuesto hidroxilado (poliol o polieter o poliester) es elevado. Por otro lado, un exceso de constituyentes aportan hidróxilos en relación a la cantidad estequiométrica, es decir, un exceso de hidróxilos libres  
20           aporta flexibilidad, pero disminuye la resistencia en los agentes químicos.

Teniendo en cuenta la complejidad del problema, como acaba de verse, la Solicitante ha podido, gracias a sus trabajos, poner a punto, según la invención, un revestimiento de  
25           poliuretano especialmente adaptado a los recipientes o recintos que deben resistir a la presión o al vacío eligiendo, entre los productos no tóxicos y no volátiles, los constituyentes de base siguientes:

30           1º/ Un triisocianato alifático (biuret 1-6 hexametileno diisocianato) que comprende unas cadenas alquilenas, este com-

puesto contiene 21 a 22% en peso de grupo  $N = C = O$ .

29/ Un polieter hidroxilado alifático ramificado con que contenido de hidróxilo (obtenido por condensación de óxido de propileno sobre trimetilol propano, este compuesto contiene -  
5 aproximadamente de 10,5 a 12% en peso de grupos hidróxilos. Este contenido elevado en hidróxilos confiere al revestimiento una buena resistencia a los agentes químicos.

Además, este polieter que es insaponificable, el reves  
timiento obtenido presenta una buena resistencia a las solucio  
10 nes alcalinas utilizadas para el lavado de las botellas.

Se sabe que de una manera general se preconiza, para la policondensación que conduce al poliuretano, utilizar unas pro  
porciones estequiométricas de los grupos reactivos, lo que, en el caso de los constituyentes, lo cual ha sido tratado más arri  
15 ba, corresponde a una proporción de 100 partes en peso de polieter por 128 partes de poliisocianato.

Sin embargo, las propiedades mecánicas del revestimiento poliuretano varían con arreglo a la relación de los constituyen  
tes. En particular, está demostrado en la patente francesa -  
20 73.40821 del 16-11-73, a nombre de la Solicitante, que la utili  
zación de dos constituyentes en una relación ponderal comprende  
da entre 0,9 y 1,1, y preferentemente igual a 1, permite obtener unas películas de poliuretano que conservan mejor su resistencia mecánica hasta una temperatura que alcanzan 120°C - 140°C. Esta  
25 proporción es igualmente la proporción preferida en el caso de la presente invención.

Hay que señalar que estas proporciones arrastran un exce  
so de grupo hidróxilos libres, lo que, de una manera general -  
disminuiría, así como se ha dicho, la resistencia a los agentes  
30 químicos. Pero el polioliol, que es aquí un polieter, no es saponi

ficable y por consecuencia el revestimiento resiste de manera satisfactoria a las soluciones alcalinas.

A continuación se da un ejemplo, no limitativo, de realización de un revestimiento según la invención en botellas de -  
5 cerveza.

EJEMPLO:

La preparación de la mezcla policondensable es realizada, como se ha indicado en la solicitud mencionada anteriormente de la Solicitante. A más cantidades iguales en peso del polieter y  
10 del trisocianato, se añade un catalizador de reticulación que permite realizar la reacción a una velocidad compatible con las cadencias de fabricación de las botellas. Además, la resistencia al avejantamiento puede ser mejorada añadiendo un anti-oxidante a la mezcla. El modo de operar es el siguiente:

15 Se hace una mezcla que comprende 100 g. de trisocianato + 100 g. de una mezcla "madre" que comprende 100 partes en peso de polieter hidroxilado + 0,05 partes en peso de dilaurato de - dibutilo estaño + 2 partes en peso de fenol-poli-alquino (2,6 - ditertiobutilo paracresol). El conjunto es mezclado en vacío du-  
20 rante 30 mn con el fin de realizar una mezcla homogénea.

Unas botellas de cerveza de 33 cl. (HANDY 33 BSH peso 185 g. superficie 2,9 dm<sup>2</sup>) sumergidas en la mezcla durante 10 - segundos, después escurridas durante 3 segundos y llevadas duran-  
te 7 minutos en una estufa de convección de aire caliente regula-  
25 da a 150° C. De esta forma se obtiene una película transparente, de aspecto brillante, espeso de 90  $\mu$ m aproximadamente.

Después de enfriadas las botellas revestidas, son sometidas a las diferentes pruebas que permiten juzgar la eficacia del revestimiento.

30 El revestimiento puede ser igualmente depositado por otra té

técnica utilizada para depositar los barnices en dos componentes (máquina de pistoletaje de dos depósitos y cámara de mezclado, procedimiento atmosférico o electrostático, etc...)

Las pruebas son efectuadas de la siguiente forma:

5 1.- APTITUD EN LA RETENCION DE LOS FRAGMENTOS

La aptitud en la retención de los fragmentos se mide como sigue: las botellas revestidas están llenas en sus 9/10 con una solución acuosa de carbonato ácido de sodio ( $\text{CO}_3\text{HNa}$ ) a 14 g./litro. A continuación se añaden 3,3 cc. de ácido acético puro con el fin de provocar el desprendimiento del gas carbónico. Teniendo en cuenta las proporciones utilizadas, la presión del gas se eleva a 4 bars si las botellas son inmediata y herméticamente capsuladas.

15 Las botellas así llenas son a continuación lanzadas en posición horizontal, desde una altura de 1,20 m. sobre un suelo de hormigón. La rotura se produce bien en el primer ensayo, o bien, en el segundo o tercero. Por otro lado, con motivo de las propiedades elásticas del revestimiento, pueden rebotar sobre el suelo y romper a una distancia bastante grande del punto de lanzamiento ( 1 a 2 metros).

20 Después de astillado, se mide, de una parte, la relación R entre el peso del trozo más grande del complejo "vidrio + plástico" y el peso inicial de la botella vacía y, de otra parte, la relación r entre el peso total de los fragmentos recogidos en un círculo de 1 m. de diámetro centrado en el punto de fragmentación y el peso inicial de la botella vacía. La capacidad de retención de los fragmentos es llamada excelente si  $R$  o  $r \geq 0,85$ ; muy buena si  $0,70 < R$  o  $r < 0,85$ ; buena si  $0,55 < R$  o  $r < 0,70$ ; bastante buena si  $0,40 < R$  o  $r < 0,55$ ; débil si  $0,20 < R$  o  $r < 0,40$ ; mala si  $R$  o  $r < 0,20$ . Se observará que los valores de R

25

30

o r observados para las botellas no revestidas están habitualmen  
te comprendidos entre 0,10 y 0,15.

2.- APTITUD AL RECICLAJE DEPUES DE LAVADO EN SOLUCION SODICA

Las botellas revestidas de poliuretano se sumergen durante  
5 30 mn. en una solución acuosa de hidróxido de sodio a 3% llevadas  
a 65°. A continuación aclaradas en agua fría durante cinco minutos  
después sometidas a la prueba de uso indebido en el aparato "Line-  
simulator" comercializado por la Societé A.G.R. (Butler Pa) duran  
te 100 vueltas bajo aspersion de agua, es decir, a una prueba que  
10 simula el choque de las botellas entre ellas y sobre los diferen-  
tes transportadores. Las botellas son a continuación examinadas  
cuidadosamente después de la prueba desde el punto de vista trans-  
parencia, brillantez y desgarramiento parcial del revestimiento.  
La misma prueba continúa tantas veces como el aspecto y el compor-  
15 tamiento del revestimiento lo permita.

RESULTADOS OBTENIDOS

Las botellas revestidas como se ha descrito en el ejemplo,  
y sometida a las diferentes pruebas descritas más arriba, han da-  
do los resultados siguientes:

20 1.- APTITUD EN LA RETENCION DE LOS FRAGMENTOS

Doce botellas revestidas y doce botellas idénticas no reve-  
stidas son sometidas a la prueba de retención de los fragmentos. -  
Los resultados se indican en el cuadro que sigue:

25	R = $\frac{\text{peso del fragmento más grueso}}{\text{peso total de la botella X100}}$			r = $\frac{\text{peso en círculo } \varnothing \text{ 1m}}{\text{peso de la botella X100}}$		
	$\bar{R}$	$\sigma_R$	IC 95,12	$\bar{r}$	$\sigma_r$	IC 95,12
30 Botellas revestidas	60	13	8	78	14	10

Botellas no revestidas	10	3	2	24	9	5
---------------------------	----	---	---	----	---	---

5 En este cuadro  $\bar{R}$  = medio de R;  $\sigma R$  = diferencia tipo; IC = intervalo de confianza;  $\bar{r}$  = medio de r;  $\sigma r$  = diferencia tipo.

Estos resultados muestran la buena aptitud del revestimiento poliuretano para retener los fragmentos durante la explosión de las botellas.

10 2.- APTITUD EN EL RECICLAJE

La prueba permite constatar que al final de 7 ciclos, el aspecto de las botellas no es modificado más que un poco. La transparencia y el brillo son conservados; se observa solamente algunos ligeros desgarramientos de la película plástica sobre el granillo inferior, que no perjudica al aspecto general de las botellas.

15

De la misma forma, la Solicitante ha revestido tubos catódicos, tubos fluorescentes, ampollas eléctricas, aparatos de laboratorio en vacío. Los resultados han sido tan satisfactorios como en el caso de las botellas llenas de bebidas gaseosas.

20

N O T A:

En resumen, la presente patente de invención, se contrae a las siguientes reivindicaciones:

1ª.- "Método de fabricación de un revestimiento en poliuretano para la protección de recipientes de vidrio", caracterizado por que el poliuretano se obtiene de la policondensación de un diisocianato alifático estructurado por el biuret de 1-6 hexametileno-diisocianato que comprende unas cadenas de alquilenos y que contienen de 21 a 22 por ciento en peso de grupo  $N = C = O$ , con un poliéster hidroxi alifático ramificado de gran contenido de hidróxilo que resulta de la condensación de óxido de propileno sobre trimetilol pro

25

30

pano, este polieter contiene aproximadamente de 10,5 a 12 por ciento en peso de grupos hidróxilos.

2ª.- "Método de fabricación de un revestimiento en poliuretano para la protección de recipientes de vidrio", según la reivindicación 1ª., caracterizado porque la policondensación se efectúa utilizando el trisocionato y el polieter hidroxilado en una relación ponderal comprendida entre 0,9 y 1,1 y preferentemente igual a 1.

3ª.- "METODO DE FABRICACION DE UN REVESTIMIENTO EN POLIURETANO PARA LA PROTECCION DE RECIPIENTES DE VIDRIO", según queda escrito y reivindicado en la precedente memoria y nota reivindicatoria, que consta de 9 páginas mecanografiadas.

Madrid, 16 JUN. 1976

Francisco Javier Plaza  
P. P.

