

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

451783

(19) ES	(11) NÚMERO	(10) A1
(21)		
(22)	FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

(30) F. JORNADAS: (31) NÚMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
P 25 42 520.1	24 de Septiembre 1.975	Alemania
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08J, C08L	
(60) TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA CAPACIDAD DE LACADO DE MATERIALES SINTETICOS.		
(71) SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
(72) INVENTOR		
BRUNO LUCKAS		
(73) TITULAR		
(74) AGENCIA DE PATENTES		
D. JUAN GÓMEZ ACEBO Y MODET		

El objeto de la presente invención es un procedimiento para mejorar la capacidad de lacado de materiales sintéticos fabricados en moldes cerrados, en caso dado espumados, a base de poliisocianatos, con una superficie compacta, para cuya obtención se emplearon agentes desmoldeadores internos y/o externos, caracterizado porque la superficie de los cuerpos moldeados, después de su desmoldeo y antes de su lacado, se trata con una solución de una sal del ácido permanganésico en agua y/o un disolvente orgánico.

La obtención de tales cuerpos conformados, especialmente de materiales espumados de poliuretano con superficie compacta por espumación en molde en principio ya conocida (vease por ejemplo, publicación alemana DAS 1 196 864), se logra, por ejemplo, por llenado de una mezcla reaccionable y espumable a base de compuestos con varios átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los grupos isocianato y poliisocianatos en un molde. Como agente de propulsión se emplean aquí agua y/o hidrocarburos fluorados. También se emplean simultáneamente por lo general catalizadores, tal y como ya son en sí conocidos para la fabricación de materiales espumados de poliuretano. Mediante selección adecuada de los componentes de partida, especialmente mediante la selección del peso molecular y la funcionalidad de los componentes de sintetización resulta posible fabricar tanto materiales elásticos como también rígidos o bien todas las variantes que se encuentran entre estos grupos. La piel exterior compacta se logra en este procedimiento introduciendo en el molde una mayor de mezcla espumable a la que sería necesaria para llenar el volumen

del molde mediante una espumación libre. La pared interior del molde produce aquí generalmente un enfriamiento de la mezcla de reacción en su superficie interior y una condensación del agente de propulsión orgánico preferentemente empleado, de manera que la reacción de propulsión se para en la pared interior del molde y se forma una piel exterior compacta.

Para evitar al desmoldear una adhesión del cuerpo moldeado con la pared interior del molde se dota ésta, antes de llenar con la mezcla de reacción de poliuretano, de un agente desmoldeador, por ejemplo, ceras, jabones o aceites. Esta delgada película de agente desmoldeador se adhiere después del desmoldeamiento en su mayor parte sobre la superficie del cuerpo conformado a lacar. Para lograr en el lacado a efectuar a continuación una adhesión suficiente de la laca se ha de retirar previamente el agente desmoldeador del cuerpo moldeado, por ejemplo, por lavado y/o evaporación con disolventes orgánicos o por esmerilado o chorros de arena.

También es conocido que se puede prescindir de la aplicación de estos agentes desmoldeadores, así llamados externos, sobre la pared interior del molde, si a la mezcla de reacción de poliuretano espumable se le mezclan determinados aditivos (véase las publicaciones alemanas DOS 1 953 637, 2 121 670, 2 356 692, 2 363 452, 2 404 310, 2 427 273 ó 2 431 968). Estos aditivos, que en parte contienen ácidos grasos en la molécula, son tensioactivos y producen una lubricación de la superficie de los cuerpos conformados haciendo posible una buena separación del cuerpo conformado del molde. Otros aditivos de estos están constituidos de polisi-

loxanos. Al emplear económicamente estos así llamados agentes de desmoldeo internos es posible lacar directamente los cuerpos moldeados sin ningún tratamiento previo y lograr una adhesión suficiente de la laca.

5                   Para lograr un efecto desmoldeador esencialmente más favorable, especialmente al desmoldear cuerpos conformados de estructura muy complicada, se precisa aumentar la proporción de agentes desmoldeadores internos en la mezcla de reacción de poliuretano. Esto da, en efecto, una mejor separación del molde, pero simultáneamente empeora sin embargo  
10                   considerablemente la adhesión de la laca en el lacado ulterior, por lo que este procedimiento resulta prohibitivo en la mayoría de los casos, a no ser que se trate de cuerpos conformados teñidos o bien que no se hayan de lacar. Tampoco al someter  
15                   estos cuerpos conformados dotados de agente desmoldeador interno a un tratamiento previo antes del lacado según los procedimientos conocidos por el actual estado de la técnica, tal como lavado y/o evaporación con disolventes orgánicos, se logra una adhesión suficiente de laca en el ulterior lacado.

20                   Se ha descubierto ahora sorprendentemente que se logran evitar estas desventajas del procedimiento conocido por el actual estado de la técnica si los cuerpos moldeados fabricados con agentes desmoldeadores internos y/o externos se tratan, antes del lacado, con sales del ácido permanganésico.  
25

Asimismo se ha descubierto que la mejora según la presente invención del lacado de los materiales sintéticos obtenidos con agentes de desmoldeo internos y/o externos

no solo se puede aplicar a los materiales espumados con piel externa compacta, preferentes según la presente invención, tal y como se obtienen en forma en si conocida por espumación en molde, sino que también se puede aplicar a otros "materiales espumados de poliisocianato", es decir, especialmente a los materiales espumados que se obtienen por polimerización de polisocianatos en presencia de compuestos catalizadores de la trimerización de isocianatos, los agentes desmoldeadores usuales así como agentes de desmoldeo internos y/ externos en moldes. Materiales espumados a tratar ulterior según la presente invención preferentes son finalmente también aquellos que llevan tanto grupos uretano como también isocianurato, tal y como se obtienen por reacción de poliisocianatos con compuestos adecuados que llevan átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los grupos isocianato y en presencia de catalizadores de la trimerización, trabajandose en esta forma de ejecución con índices de NCO que se encuentran considerablemente por encima de 100, ya que aquí los grupos isocianato libres no solo han de estar disponibles para la reacción con los átomos de hidrógeno activos, sino también para la trimerización.

El procedimiento de la presente invención para la mejora del lacado se puede ampliar finalmente también a los materiales espumables de poliisocianato no espumados, es decir, a los materiales sintéticos tal y como se obtienen en moldes cerrados empleando agentes desmoldeadores de poliisocianatos, compuestos con átomos de hidrogeno reactivos con respecto a los grupos isocianato y/o catalizadores de trimerización en moldes bajo ausencia de agentes de propulsión.

Respecto a los procedimientos de obtención y productos de partida para la obtención de los materiales sintéticos a tratar según la presente invención, y que no son esenciales según la presente invención, especialmente respecto a los materiales espumados de poliuretano a tratar con preferencia según la presente invención, con piel exterior compacta, se hace referencia a las publicaciones antes mencionadas.

Como se ha descubierto según la presente invención se logra mejorar muy considerablemente el lacado de los cuerpos conformados del actual estado de la técnica, que se han obtenido empleando simultáneamente agentes desmoldeadores internos y/o externos, si después de su desmoldeamiento se tratan con una solución de una sal del ácido permangánico. Este descubrimiento resulta en especial sorprendente ya que otros agentes de oxidación, tales como por ejemplo, los hipocloruros, cromatos, manganatos, peróxidos, halógenos, ozono, nitritos, nitratos y similares o bien resultan totalmente ineficaces para esta clase de tratamiento ulterior, a pesar de que como agentes de oxidación para la mayoría de las finalidades resultan igual de aplicables como los permanganatos a emplear según la presente invención. Como sales del ácido permangánico entran en consideración en el procedimiento de la presente invención los permanganatos arbitrarios. Preferentemente se emplea en el procedimiento de la presente invención sin embargo el permanganato sódico o potásico, en especial el permanganato potásico. Los permanganatos se emplean en el procedimiento de la presente invención preferentemente en solución en agua y/o en un disolvente orgánico, tal como por ejemplo, acetona.

El tratamiento ulterior según la presente invención se recomienda especialmente cuando como agentes desmoldeadores internos y/o externos se emplean aquellos que contienen enlaces dobles olefinicamente oxidables de ácidos grasos preferentemente insaturados en la molécula y que en su empleo como agentes de desmoldeamiento externo contienen adicionalmente estructuras químicas que reaccionen con la mezcla de reacción de material sintético formando un compuesto químico.

Preferentemente se tratan los materiales sintéticos a tratar según la presente invención con una solución al 0,1 hasta 1 % en peso de permanganato, es decir, preferentemente por pulverización o brocha. La cantidad de aplicación asciende aquí por lo general a 20 hasta 100 g de solución por m<sup>2</sup> de superficie a lacar. Preferentemente se efectúa el tratamiento ulterior según la presente invención a temperatura ambiente. Por lo general se presenta el efecto de la presente invención inmediatamente, esto significa, que el cuerpo moldeado tratado ulteriormente según la presente invención se puede lacar inmediatamente después de evaporarse el disolvente. Al emplear disolventes orgánicos que sean compatibles con los disolventes de la laca a aplicar (acetona) frecuentemente noquiera necesario esperar la evaporación de la acetona. El tratamiento ulterior según la presente invención de los materiales sintéticos se recomienda especialmente en un intencionado lacado de los materiales sintéticos con lacas de poliuretano de un solo componente o de dos componentes, tal como se conocen por el actual estado de la técnica.

En los ejemplos a continuación se trata en todas

las indicaciones de porcentajes de % en peso.

Ejemplo 1

100 partes en peso de una mezcla de poliol del índice hidroxilo 515 y con un contenido en agua inferior a un 0,3 % en peso y una viscosidad a 25°C de 1200 m Pa.s, compuesto de

- 1) 80 partes en peso de un poliéster del índice OH 550, obtenido por adición de óxido etilénico a trimetilolpropano, y
- 2) 19 partes en peso de un poliéster del índice OH 370, obtenido por reacción de 1 mol de ácido adípico, 2,6 moles de anhídrido ftálico, 1,3 moles de ácido oléico y 6,9 moles de trimetilolpropano, y
- 3) 1 parte en peso de un poliéster del índice OH 470, obtenido por adición de óxido etilénico a etilamina;

0,8 partes en peso de un polímero de bloque de polisiloxano-óxido polialquilénico, usual en el mercado, como estabilizador de la espuma, 0,15 partes en peso de mentametil-dietilentriamina, como catalizador, 6,0 partes en peso de sal amidamínica de ácido oléico, obtenida de 1 mol de 3-dimetilamino-propilamina-1 y 2 moles de ácido oléico, como agente desmoldeador interno, 0,1 partes en peso de ácido fósfórico acuoso al 85 % como retardador de la reacción y 5 partes en peso de monofluor-triclorometano como agente propulsor, se mezclan para formar el componente A.

El componente B se compone de una mezcla de 60 partes en peso de un poliisocianato obtenido por fosgenación de condensados de anilina-formaldehído y una viscosidad de

400 m Pa.s a 25°C y un contenido en NCO de un 31 % en peso, con 40 partes en peso de un producto de reacción (con una viscosidad de 70 m Pa.s a 25°C y un contenido en NCO de un 23 % en peso) de 29 partes en peso de un poliisocianato, obtenido  
5 por fosgenación de condensados de anilina-formaldehído y una viscosidad de 15 m Pa.s a 25°C y un contenido en NCO de un 33,5 % en peso, con 11 partes en peso de un poliéster del índice OH 50 y una viscosidad de 350 m Pa.s a 25°C de 6 moles de ácido oléico, 1 mol de ácido adípico y 2,5 moles de penta-  
10 eritrita. El componente B tiene una viscosidad de 200 m Pa.s a 25°C y un contenido en NCO de un 28 % en peso.

112,05 partes en peso del componente A y 161,0 partes en peso del componente B se mezclan intensamente en un aparato dosificador de dos componentes. Esta mezcla de reac-  
15 ción espumable se introduce inmediatamente en una herramienta de metal, libre de agente desmoldeador, calentada a 60°C. La pieza moldeada de material espumado integral de poliuretano duro tiene un peso específico en bruto de 0,4 g por cm<sup>3</sup> y se desmoldea en forma autodesmoldeable después de 7 minutos.

20 Sobre esta pieza conformada en bruto se aplica a continuación mediante una pistola pulverizadora una laca de poliuretano de dos capas. Esta capa de laca se compone de una primera laca de imprimación de poliuretano de dos componentes usual en el mercado con un espesor de la película  
25 húmeda de 100 m/μ y de una segunda laca de cobertura de poliuretano de dos componentes usual en el mercado con un espesor de película húmeda de asimismo 100 m/μ. La aplicación de la laca de cobertura se efectúa después de secar la laca de im-

primación. Después de secar la laca de cobertura se comprueba la adhesión de la película de laca sobre la superficie de la pieza moldeada mediante corte de rejilla según DIN 53151; se obtienen al comprobar en distintos lugares de la superficie de la pieza moldeada unos valores entre Gt 3 y Gt 4, lo que significa una mala adhesión de la laca.

Si antes de lacar la pieza moldeada en bruto se efectúa el tratamiento previo indicado a continuación se logran valores entre Gt 0 y Gt 1, es decir, una muy buena adhesión de la laca.

#### Tratamiento previo:

La superficie de la pieza moldeada en bruto, autodesmoldeable, se pulveriza a temperatura ambiente con una pistola pulverizadora (presión 3 bar, sección de tobera 1,5 mm) con una solución al 1,0 % de permanganato potásico en acetona. La cantidad de aplicación asciende aproximadamente a 100 g de solución por m<sup>2</sup> de superficie y se aprecia bien por el descoloreamiento a marrón-rojizo de la superficie. A continuación se laca la pieza conformada previamente tratada en la forma más arriba descrita.

#### Ejemplo 2

La pieza moldeada en bruto, obtenida como descrito en el ejemplo 1, se trata, antes de lacado, de la manera siguiente:

Baño de inmersión a temperatura ambiente, duración de la inmersión 1 minuto, en

- a) solución acuosa, saturada, de disulfato de peróxido potásico, ajustada con ácido sulfúrico a un pH de 1 a 2;
- b) solución acuosa al 10 % de dicromato potásico, ajustada con ácido sulfúrico a un pH de 1 a 2;
- 5 c) solución acuosa, saturada, de clorato potásico ajustada con ácido clorhídrico a un pH de 1 a 2;
- d) Acido perclórico acuoso al 10 %;
- e) lejía de cloro industrial (solución acuosa de hipoclorito sódico; D 1,22 a 1,23; contiene  $\approx$ 150 g de cloro activo por litro);
- 10 f) peróxido de hidrógeno/ácido acético acuoso al 35 % (proporción 1:1).

Después de enjuagar con agua y secar intensamente las piezas moldeadas se apreciaron en la comprobación a  
15 continuación de la adhesión de la laca unos valores Gt entre 3 y 4.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la practica, debe  
20 hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.

Reivindicaciones

- 5 1. Procedimiento para mejorar la capacidad de lacado de materiales sintéticos, en caso dado espumados, fabricados en moldes cerrados, a base de poliisocianato con una superficie compacta, en cuya obtención se emplearon simultaneamente agentes desmoldeadores internos y/o externos, caracterizado porque la superficie del cuerpo moldeado, después de su desmoldeamiento y antes del lacado, se trata con una solución de una sal del ácido permanganésico en agua y/o en un disolvente orgánico.
- 10
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como cuerpo moldeado se emplean materiales espumados de poliuretano con una piel externa compacta.
- 15
3. Procedimiento según la reivindicación 1 a 2, caracterizado porque como sal del ácido permanganésico se emplea permanganato sódico o potásico.
- 20
4. Procedimiento para mejorar la capacidad de lacado de materiales sintéticos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

25 Esta Memoria consta de 11 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

23 SEP. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MOJER  
p. p. Firmados L. Goala Fernández