



ESPAÑA

19 ES	11	NUMERO 474180	10 A1
	21		
38		FECHA DE PRESENTACION 13 OCT 1978	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:	52 FECHA	53 PAIS
51 NUMERO P 28 26 232.0	15 de junio de 1.978	República Federal Alemana.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL BosD, coqD	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA EL RECUBRIMIENTO DIRECTO O POR INVERSION DE SUSTRATOS.
---

71 SOLICITANTE (S) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.
---

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.
---

72 INVENTOR (ES) Harro Träubel, Klaus König, Karl Heinz Pisaric, Ernst Loderhose.
--

73 TITULAR (ES)
-----------------

74 REPRESENTANTE GOMEZ ACEBO.
----------------------------------

El precubrimiento de sustratos tales como cuero, cuero hendido o textiles con poliuretanos según el proceso reactivo ya se conoce desde hace tiempo. En relación con esto sean mencionadas, por ejemplo, la patente alemana 872.268 (ejemplo 8),  
5 la patente alemana 957.564, la publicación alemana DAS 1.023.449, la patente alemana 1.240.656, la patente US 3.194.793 y, especialmente, la publicación alemana DAS 1.570.524. En el procedimiento de la publicación alemana mencionada en último lugar se pulveriza un prepolímero en caso dado disuelto en un  
10 disolvente, que se preparó de un poliéter poliol y un poliisocianato en una proporción de NCO/OH entre 1,5 y 3, junto con una diamina orgánica, disuelta en un disolvente, sobre el sustrato a recubrir, debiéndose encontrar la proporción de equivalencia entre los grupos amino y grupos hidroxilo por encima  
15 de 0,5 y la proporción de equivalencia entre los grupos isocianato y la suma de los grupos hidroxilo y grupos amino entre 0,95 y 1,6.

En escala de laboratorio se pueden obtener los elastómeros de poliuretánrea en efecto de los componentes de  
20 partida más distintos descritos en las publicaciones mencionadas así como bajo mantenimiento de las proporciones de mezcla más diferentes entre estos componentes de partida. La aplicación de estas recetas a escala industrial sin embargo por regla general no se consigue, ya que por una parte se ha de  
25 tener en consideración la elaborabilidad de los reactantes (viscosidad, reactividad, etc) y, porque, por otra parte, por lo general se imponen unas exigencias muy elevadas al nivel de propiedades físicas de los recubrimientos de poliuretano. Aquí se presenta la dificultad de que las propiedades deseadas en  
30 la poliuretánrea (resistencia a la hidrólisis ; alta estabi-

lidad al plegado, resistencia a la tracción, flexibilidad en frío) están en oposición entre sí: los productos con alta resistencia a la hidrólisis y resistencia a la tracción tienen una reducida estabilidad al plegado, y flexibilidad en frío y viceversa. La desventaja de las poliéter-poliuretánreas según la publicación alemana DAS 1.570.524 se encuentra, por ejemplo, en su reducida resistencia a la tracción y estabilidad al plegado para, por ejemplo, poder elaborar a zapatos los sustratos textiles o cueros recubiertos con ellas.

Una ventaja decisiva de los procedimientos de recubrimiento hasta ahora conocidos con sistemas reactivos de poliuretano son los problemas que se presentan al aplicar las formas de procedimiento en instalaciones industriales. Si los componentes individuales se reúnen, por ejemplo, por mezcla externa, es decir, por arremolinamiento de dos chorros de líquido en el aire, tal y como se da preferencia según la publicación alemana DAS 1.570.524, entonces no se puede lograr por lo general una mezcla buena e igualada de los reactantes, (P. Arbaud, *Technicuir*, nº 2, febrero 1970, página 29). Se forman por lo tanto en el recubrimiento zonas de distintas propiedades físicas, en especial con respecto a la solidez a la luz, estabilidad al plegado y resistencia al rasgado (véase H. Träubel, "Polyurethanes in Leather Finishing and Coating", *J of the Soc. of Leather Techn. and Chem* 57, página 61 (1973)).

Se ha descubierto ahora que las dificultades mencionadas se pueden evitar si en el recubrimiento reactivo se emplean, por una parte, productos de adición previas conteniendo grupos isocianato, especialmente seleccionados y, por otra parte, determinadas diaminas orgánicas como medios prolongadores de cadena y, además, preferentemente polisiloxanos como

eluyentes. Asimismo se ha descubierto que es ventajoso emplear, contrario a las enseñanzas de la publicación alemana DAS 1.570.524, para la aplicación del recubrimiento reactivo sobre el sustrato unas pistolas pulverizadoras con dispositivos mezcladores internos.

El objeto de la presente invención es un procedimiento para el recubrimiento directo o por inversión de sustratos mediante un sistema de dos componentes, compuesto de

a) un prepolímero de isocianato, en caso dado conteniendo un disolvente orgánico inerte y/o un plastificante, cuyo prepolímero ha sido preparado por la reacción de un poliisocianato con un compuesto polihidroxílico con un peso molecular de 1000 a 4000 con una proporción de equivalencia NCO/OH de 1,5:1 hasta 3:1,

b) una diamina aromática como agente prolongador de cadena, en caso dado

c) otro disolvente orgánico inerte, en caso dado

d) agua, así como, en caso dado

e) catalizadores y/o pigmentos y otros aditivos en sí conocidos

por aplicación por pulverización, siendo la proporción de equivalencia de los grupos NCO del prepolímero (a) y los grupos amino del agente prolongado de cadena (b) entre 1:1 y 3:1, que se caracteriza porque como prepolímero de NCO se emplea

(a) uno a base de un poliésterpoliol de

1) ácido adípico y, en caso dado, hasta 10 moles -% (referido a todo el componente ácido del poliéster) de ácido ftálico y/o ácido tereftálico,

2) una mezcla de un glicol con 4 hasta 6 átomos de carbono y un ulterior glicol, en caso dado ramificado en la cadena alqui-

lo, con 2 hasta 10, preferentemente 4 hasta 6 átomos de carbono, en proporción molar de 1:9 hasta 9:1, así como, en caso dado, 3) hasta 12 moles-%, preferentemente 2 hasta 4 moles-%, referido al componente glicol del poliéster, de trimetilolpropano, y una diamina aromática (b), con una reactividad tal de manera que una mezcla de una solución al 50% en peso del componente prepolímero de isocianato (a) en tolueno con los componentes (b), (c), (d) y (e) a 20°C 3 minutos después de mezclar presente una viscosidad de 1000 hasta 15.000 cP, preferentemente 3000 hasta 10.000 cP.

Los prepolímeros de isocianato (componente a) a emplear en el procedimiento de la presente invención se preparan en forma en sí conocida de un poliisocianato, preferentemente un diisocianato, y un poliéster de ácido adípico de una proporción de equivalencia NCO/OH de 1,5:1 hasta 3:1, preferentemente 1,7:1 hasta 2,3:1. Para la sintetización del prepolímero entran en consideración los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, aralifáticos y heterocíclicos en sí conocidos, especialmente los diisocianatos, del actual estado de la técnica, tal y como se describen en las publicaciones alemanas DOS 2.302.564, 2.423.764 y 2.549.372 (patente US 3.963.679) y 2.402.840 (patente US 3.984.607) así como en la publicación alemana DAS 2.457.387 (patente US 4.035.213). Según la presente invención tienen preferencia los tolulendiisocianatos isómeros y los difenilmetandiisocianatos, así como el hexametilendiisocianato; especialmente preferentes son el 2,4- o bien 2,6-tolulendiisocianato y/o 4,4'- o bien 2,4'-diisocianatodifenilmetano.

Como compuesto polihidroxílico se emplean en la sintetización del prepolímero de NCO a emplear según la present-

te invención el poliéster con un peso molecular entre 1000 y 4000, preferentemente 1800 hasta 3000 con especial preferencia 2000 hasta 2400, de

- 5 1) ácido adípico y, en caso dado hasta 10 moles-%, (referido a la totalidad del componente ácido del poliéster) de ácido ftálico y/o ácido tereftálico,
- 2) glicoles con 2 hasta 10, preferentemente 4 hasta 6 átomos de carbono, así como, en caso dado
- 10 3) hasta 12 moles-%, preferentemente 2 hasta 4 moles-% referido al componente glicol del poliéster, de trimetilolpropano.

Con especial preferencia se emplea aquí poliéster de ácido adípico para cuya obtención se empleó simultáneamente tanto trimetilolpropano de manera que en promedio cada tercer molécula de poliéster lleve tres grupos hidroxilo. Glicoles  
15 adecuados para la sintetización del poliéster de ácido adípico son, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,4-butandiol, 2,3-butandiol, 1,5-pentandiol, neopentilglicol, 1,6-hexandiol y 1,8-octandiol.  
20 Aquí se emplea una mezcla de como mínimo dos de estos dioles en una proporción molar de 1:9 hasta 9:1, preferentemente 3:7 hasta 7:3, empleándose como mínimo un glicol con 4 hasta 6 átomos de carbono. Tienen preferencia las mezclas de un glicol ramificado con 4 hasta 6 átomos de carbono y un glicol lineal  
25 con 4 hasta 6 átomos de carbono, con especial preferencia las mezclas de 1,6-hexandiol y neopentilglicol.

En caso dado se pueden emplear en la preparación de los prepolímeros de isocianato a utilizar según la presente invención cantidades subordinadas (menos de 25 moles-%, pre-  
30 ferentemente menos de 10 moles-%, referido al poliéster de ácido

adípico acabado de describir) de otros compuestos polihidro-  
xílicos, esencialmente lineales, en sí conocidos en la química  
de los poliuretanos, con pesos moleculares entre 62 y 10.000.  
Son éstos, además de los dioles y trioles de bajo peso mole-  
5 cular los poliésteres, polilactonas, poliéteres, politioéteres,  
poliésteramidas, policarbonatos, poliacetales, polímeros de  
vinilo, tales como por ejemplo los polibutandiendoles, los  
compuestos polihidroxílicos que ya contienen grupos uretano  
o úrea, los polioles naturales en caso dado modificados, así  
10 como también los compuestos que contienen otros grupos activos  
según Zerewitinoff, tales como los compuestos que contienen  
grupos amino, carboxilo o diol, tal y como se describen en las  
publicaciones alemanas DOS 2.302.564, 2.423.764, 2.549.372,  
2.402.840 y 2.457.387 ya mencionadas. El prepolímero tiene  
15 preferentemente un peso molecular entre 1200 y 3000; su vis-  
cosidad deberá ascender a 20°C entre 1000 y 10.000 cP y a 70°C  
entre 100 y 8000 cP. Preferentemente se encuentra a 20°C entre  
3800 y 5000 cP y a 70°C entre 1000 y 2000 cP. En caso dado se  
puede ajustar la viscosidad del prepolímero al margen indicado  
20 mediante adición de hasta un 50% en peso de un disolvente or-  
gánico inerte con respecto a los isocianatos, o bien de un  
plastificante (veáanse las enseñanzas técnicas de la publica-  
ción alemana DOS 2.448.133). Disolventes inertes adecuados o  
bien plastificantes son, por ejemplo, los hidrocarburos aro-  
25 máticos tales como benceno, tolueno o xileno, los hidrocarburo-  
ros halogenados, tales como clorobenceno, tetraclorocarbano  
o percloroetileno, dimetilformamida, tetrahidrofurano, ftalato  
dibutílico, ftalato dioctílico, sebacinato dioctílico, aceta-  
to etílico y monometiléteracetato de etilenglicol. Tienen menos  
30 preferencia la acetona o la metiletilcetona. Tiene especial

preferencia el tolueno.

Diaminas aromáticas (componente b) adecuadas para el procedimiento de la presente invención son, por ejemplo:

5 1,1-bis-(4-amino-3-metilfenil)-ciclohexano, éster del ácido bisantranílico según las publicaciones alemanas DOS 2.040.644 y 2.160.590, los ésteres del ácido 3,5- y 2,4-diaminobenzóico según la publicación alemana DOS 2.025.900, las diaminas con-

10 teniendo grupos éster descritas en las publicaciones alemanas DOS 1.803.635 (patentes US 3.681.290 y 3.736.350), DOS 2.040.650 y DOS 2.160.589, las diaminas que llevan grupos éter según las publicaciones alemanas DOS 1.770.525 y 1.809.172 (patentes US 3.654.364 y 3.736.295), las 2-halógeno-1,3-fenilendiaminas en caso dado sustituidas en la posición 5 (publicaciones ale-

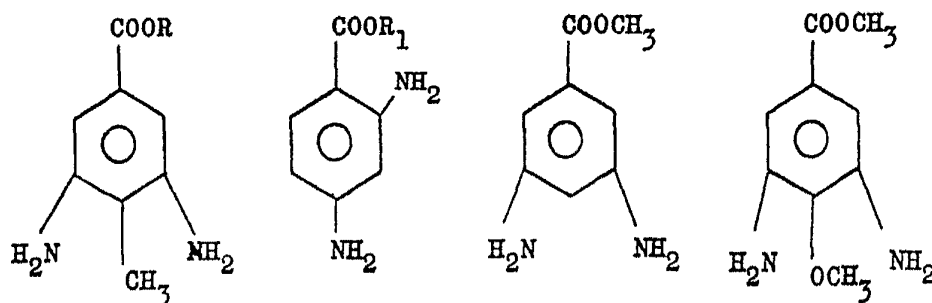
15 manas DOS 2.001.772, 2.025.896 y 2.065.869), 3,3'-dicloro-4,4'-diamino-difenilmetano, tolulendiamina, 4,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenildisulfuros (publicación alemana DOS 2.404.976), diaminodifenilditioéter (publicación alemana DOS 2.509.404), diaminas aromáticas sustituidas por grupos alquiltio (publicación alemana DOS 2.638.760), ésteres de ácido

20 diaminobencenofosfónico (publicación alemana DOS 2.459.491), las diaminas aromáticas conteniendo grupos sulfonato o carboxilato (publicación alemana DOS 2.720.166) así como las diaminas de alto punto de fusión mencionadas en la publicación alemana DOS 2.635.400. Ejemplos de diaminas alifático-aromá-

25 ticas son las aminoalquiltioanilinas según la publicación alemana DOS 2.734.574.

Agentes prolongadores de cadena preferentes según la presente invención son las tolulendiaminas isómeras, las difenilmetandiaminas isómeras así como las diaminas de

30 las siguientes fórmulas



donde R significa metilo, isopropilo, n-butilo ó 2-etil-hexilo y R<sup>1</sup> significa metilo o isobutilo, teniendo especial preferencia el 2,4- y 2,6-diaminotolueno.

5 El agente prolongador de cadena se emplea según la presente invención por lo general en forma de una solución al 5 hasta 35% en peso, preferentemente 10 hasta 20% en peso, en un disolvente orgánico que esté libre de grupos hidroxilo primarios. Además de los disolventes inertes ya mencionados  
 10 más arriba entran en consideración en relación con éstos también la metiletilcetona, acetona, isopropanol, isobutanol y t-butanol. El prepolímero de isocianato y el agente prolongador de cadena se emplean según la presente invención en tales cantidades de manera que la proporción de equivalencia entre  
 15 los grupos isocianato y los grupos amino se encuentre entre 1:1 y 3:1, preferentemente entre 1,03:1 y 1,8:1.

Tanto por razones de coste como también por razones técnicas de procedimiento es conveniente emplear en el procedimiento de la presente invención la menor cantidad posible de disolvente: preferentemente se preparan los revestimientos de la presente invención que, en el cuero hendido ascienden por lo general a un espesor de capa de 0,15 hasta 0,85 mm, preferentemente 0,2 hasta 0,3 mm, o bien en el cuero de grano esmerilado a un espesor de unos 0,05 hasta 0,6 mm, preferentemente

20

0,1 hasta 0,2 mm, de una sola aplicación. Si el sistema de recubrimiento contiene en total más de un 80% en peso de disolvente no se pueden preparar recubrimientos libres de burbujas con este espesor. Por lo general contiene el sistema reactivo empleado según la presente invención en total de 0 hasta 70% en peso, preferentemente 5 hasta 55% en peso de disolvente.

El agente prolongador de cadena se puede emplear según la presente invención también junto con agua, que, como es sabido, actúa con respecto a los prepolímeros de isocianato también como agente prolongador de cadena. Esto es conveniente ante todo cuando se trabaja con un claro exceso de grupos isocianato con respecto a los grupos amino del componente (b). La cantidad de agua no representa en el procedimiento de la presente invención ninguna magnitud crítica ya que la reacción de los grupos isocianato con los grupos amino se desarrolla en todos los casos más rápidamente que la reacción con agua. Por lo general debiera contener sin embargo la solución del agente prolongador de cadena empleada en el procedimiento de la presente invención menos de un 20% en peso, preferentemente menos de un 10% en peso de agua.

Según la presente invención es por lo general preferente no agregar ningún catalizador al sistema de dos componentes empleado para el recubrimiento. Sin embargo, si se trabaja con sistemas en los cuales la proporción de equivalencia entre grupos isocianato y grupos amino se encuentra por encima de aproximadamente 1,3:1, especialmente por encima de aproximadamente 1,6:1, y que por lo tanto por lo general contienen agua como agente prolongador de cadena adicional, entonces es frecuentemente conveniente emplear simultáneamente

los catalizadores en sí conocidos para la reacción de poliadi-  
ción de poliisocianato. Como catalizadores entran en conside-  
ración, por ejemplo, todas las aminas terciarias conocidas,  
las sales metálicas y los compuestos organometálicos, tal y  
5 como se describen en las publicaciones alemanas arriba citadas.  
Un catalizador preferente es el diazabicyclooctano. Los cata-  
lizadores se emplean, por lo general, en una cantidad de apro-  
ximadamente 0,01 hasta 1% en peso, referido al sistema de dos  
componentes total.

10 Según la presente invención es esencial que el  
agente prolongador de cadena se seleccione de manera que el  
preparado de reacción tenga un tiempo de reacción suficiente,  
pero sin embargo no demasiado largo, hasta su esponjamiento.  
La velocidad de reacción depende en primer lugar de la reac-  
15 tividad del poliisocianato empleado para la sintetización del  
prepolímero, o bien de la reactividad de los grupos amino de  
la diamina aromática. De menor influencia es el peso molecular  
y la funcionalidad del prepolímero. Por lo tanto, por lo gene-  
ral es necesario combinar un poliisocianato reactivo con una  
20 diamina aromática menos reactiva o bien un isocianato menos  
reactivo con una diamina aromática reactiva. Mediante selección  
adecuada de la proporción de equivalencia entre los grupos iso-  
cianato y grupos amino dentro del margen arriba indicado, me-  
diante adición de agua, mediante variación del disolvente o  
25 bien de la cantidad de disolvente así como mediante el empleo  
simultáneo de catalizadores se puede regular sin embargo ar-  
bitrariamente la reactividad del sistema de dos componentes  
a emplear según la presente invención, en forma en sí conocida,  
dentro de límites relativamente amplios. La determinación si  
30 un preparado de reacción determinado (prepolímero de isocianato,

diamina, disolvente, en caso dado agua, en caso dado catalizador) es adecuado para el procedimiento de la presente invención lo puede determinar el especialista mediante el siguiente simple ensayo previo:

5 100 g del componente prepolímero de isocianato y a emplear (compuesto del prepolímero así como en caso dado plastificante o bien disolvente orgánico) se mezclan en una copa de vidrio de unos 600 cc de capacidad con 100 g de tolueno. En una segunda copa de vidrio se prepara la solución de la diamina  
10 aromática prevista para el procedimiento de recubrimiento, en caso dado bajo adición de agua y/o catalizador y los demás aditivos en caso dado a emplear simultáneamente. Esta solución del agente prolongador de cadena se agrega a 20°C de una sola vez bajo agitación a la solución de prepolímero. La mezcla  
15 se agita a temperatura constante ( $20 \pm 1^\circ\text{C}$ ) y la viscosidad se mide en dependencia del tiempo. El sistema comprobado será adecuado para el procedimiento de la presente invención cuando la viscosidad de la mezcla de reacción después de tres minutos se encuentra entre 1000 y 15000 cP, preferentemente entre  
20 unos 3000 y 10.000 cP.

Preferentemente se le agrega a la solución del agente prolongador de cadena, empleado en el procedimiento de la presente invención, aproximadamente un 3 hasta 50% en peso,  
25 con especial preferencia un 5 hasta 20% en peso de los pigmentos orgánicos o inorgánicos usualmente empleados en la industria de los recubrimientos. Preferentemente estos pigmentos se formulan con polímeros o bien copolímeros conteniendo grupos carboxilo.

Asímismo es preferente agregarles a los sistemas  
30 de dos componentes empleados en el procedimiento de la presente

invención, antes de la aplicación sobre el sustrato, un agente fluidificador en una cantidad de un 0,1 hasta 8% en peso, con especial preferencia un 0,3 hasta 3% en peso, referido a la totalidad del sistema de dos componentes. En relación con ésto entran en consideración todos los agentes fluidificadores conocidos en la química de las lacas, por ejemplo, fosfato tributílico, éster de ácido ricinólico, compuestos orgánicos de fluor, siliconas, etc.

Como agentes fluidificadores tienen especial preferencia según la presente invención los copolímeros de bloque que contienen tanto restos polisiloxanos como también restos poliéter. Estos poliéter siloxanos muestran por lo general un peso molecular desde aproximadamente 1000 hasta 5000.

En el procedimiento de la presente invención se aplica el sistema de dos componentes, como ya se ha mencionado al principio, por pulverización sobre el sustrato, empleándose preferentemente una pistola pulverizadora con mezclado interno. Los dispositivos para mezclar y aplicar materiales fluidos reactivos, por ejemplo, sistemas reactivos de poliuretano de dos componentes para el recubrimiento por inversión ya son en sí conocidos. Los dispositivos empleados según el actual estado de la técnica presentan sin embargo por lo general una serie de desventajas cuando se han de elaborar en ellos los dos componentes a emplear según la presente invención que, por una parte, reaccionan rápidamente entre sí y, por otra parte, por regla general muestran grandes diferencias de viscosidad.

Preferentemente se emplea por lo tanto para el procedimiento de la presente invención una pistola pulverizadora

nueva con mezclado interno que no presenta las desventajas de los dispositivos mezcladores hasta ahora utilizados (poca hermetización, formación de burbujas, reducida calidad de la mezcla, altos tiempos de residencia). En esta pistola pulverizadora nueva se alimentan los componentes primeramente a una cámara de mezcla previa y se mezcla previamente con un gas y esta mezcla de gas-líquido se alimenta directamente después de su formación a un dispositivo mezclador estático, corto, de reducida pérdida de presión, con chapas directrices cruzadas y un espectro de tiempo de residencia corto. Este grupo mezclador empleado preferentemente según la presente invención se compone de una cámara mezcladora cilíndrica con lugares de alimentación para los distintos componentes del sistema de recubrimiento y para gas, y una abertura de salida en el lado frontal de la cámara mezcladora, habiéndose dispuesto los lugares de alimentación para como mínimo un material y para el gas inerte en la cámara mezcladora de manera que él o los materiales y el gas fluyan aproximadamente en dirección tangencial a la cámara mezcladora desde la superficie envolvente y él o los lugares de alimentación para los ulteriores materiales están desplazados aguas abajo existiendo entre los lugares de alimentación y la abertura de salida un dispositivo mezclador estático.

Con este dispositivo preferente según la presente invención se logra, además de una muy buena mezcla de los componentes de reacción, un espectro de tiempo de residencia corto en la cámara mezcladora. Debido a la torsión se evita una sedimentación de la mezcla. La torsión se logra en primer lugar por la introducción tangencial del gas inerte (por lo general aire). Para apoyar la torsión se alimenta preferentemente

también tangencialmente el primer componente de la mezcla de reacción. La cantidad de gas se puede elevar de manera que se presente una intensa turbulencia. La adición de los otros componentes reactivos se efectúa preferentemente a través de un lugar de alimentación dispuesto más aguas abajo. De esta manera se evita que, debido a una reacción del segundo componente con el primer componente, se perturbe o se evite la entrada del primer componente a la cámara mezcladora. Preferentemente se alimenta el segundo componente de manera que se refuerze la torsión. Se ha demostrado, sin embargo, que también una alimentación radial del segundo componente conduce a una mezcla previa satisfactoria. Por lo general se alimenta como primer componente el material en las proximidades de las alimentaciones de gas que más contribuye a la fluidez de la masa. Esto significa que preferentemente se alimenta en primer lugar el prepolímero de isocianato y la solución del agente prolongador de cadena con los aditivos en caso dado empleados simultáneamente se dosifican más aguas abajo.

Con el dispositivo mezclador descrito se tiene la posibilidad, mediante graduación adecuada de las válvulas, al arrancar, retrasar temporalmente la alimentación del reticulador y, al desconectar, disponer la dosificación del reticulador temporalmente delante de la desconexión del prepolímero. De esta manera se pueden evitar ampliamente la sedimentaciones molestas de producto en el cabezal pulverizador, garantizándose una operación durante largo tiempo libre de averías.

Las aberturas de entrada del gas se pueden emplear también para introducir en la cámara mezcladora una mezcla de disolvente/gas después de terminado el proceso de pulveriza-

ción; debido a la turbulencia se limpia intensamente la cámara mezcladora. Es conveniente si en la pistola pulverizadora descrita el flujo torsionado es repartido, antes de entrar en el dispositivo mezclador estático, por un elemento cizallador en varias corrientes parciales. El elemento cizallador puede ser componente del mezclador estático montado aguas abajo en la cámara mezcladora. Generalmente se exigirá de un dispositivo mezclador estático de éstos una mezcla intensa con un tiempo de residencia medio corto, un espectro de tiempo de residencia corto, reducida caída de presión y buena posibilidad de limpieza. Un dispositivo mezclador estático, tal y como se describe, por ejemplo, en la publicación alemana DOS 2.522.106, cumple las condiciones acabadas de mencionar.

La pistola pulverizadora con mezclado interno empleada preferentemente según la presente invención está representada en las figuras 1 hasta 3. Un dispositivo mezclador de éste se empleó también en los ejemplos.

A la cámara mezcladora 1 se le alimentan los dos componentes de reacción o bien el aire a través de las válvulas 2,3,4 y a través de las aberturas de entrada 5, 6, 7. Por lo general se conduce aquí a través de la abertura 6 el prepolímero de isocianato (en caso dado disuelto en un disolvente inerte), a través de la abertura 7 la solución del agente prolongador de cadena (en caso dado junto con los aditivos) y a través de la abertura 5 el aire bajo una presión de aproximadamente 1 hasta 5 bar, preferentemente unos 3 bar. En las figuras 2 y 3 se aprecia que las aberturas de entrada 6, 7 se han dispuesto de manera que en la cámara mezcladora 1 se presente una corriente torsionada turbulenta.

En la parte superior de la cámara mezcladora 1

se ha dispuesto un bulón de cierre 8 en forma de cono que refuerza la corriente torsionada. Este se puede retirar fácilmente para la limpieza. A través de una ulterior alimentación 9, que se puede cerrar a través de la válvula 10, se puede

5

agregar disolvente con y sin aire para fines de limpieza. A través de un varillaje 11 se regula las válvulas 2, 3. Preferentemente se abre la válvula 2 antes de la 3 y al cerrar se cierra como última de ambas. La parte inferior de la cámara

10

mezcladora está dotada de un elemento de cizallamiento 12 que aquí presenta la forma de una rejilla cruzada. El mezclador estático 13 con varias superficies directrices cruzadas entre sí es adecuado para mezclar productos con grandes diferencias de viscosidad en forma rápida con reducida caída de presión y un espectro de tiempo de residencia corto. En la

15

pistola pulverizadora empleada en los ejemplos tiene el mezclador estático 13 un diámetro de 2 cm y una longitud de 7 cm. La cámara mezcladora 1 está limitada por un tornillo de cierre 14 taladrado. A continuación se encuentra la tobera pulverizadora 15.

20

Después de haber mezclado los componentes en la cámara de mezcla previa. En la parte de cizallamiento y en el mezclador estático se pulveriza la mezcla formada a la salida del dispositivo bajo pulverización con aire bajo presión (por ejemplo 3 bar) y se aplica directamente sobre el sustrato (sustrato provisional o sustrato a recubrir). La aplicación se efectúa de manera que el dispositivo mezclador quede sujeto en un patín de cambio cuya dirección de movimiento transcurre perpendicular a una cinta de transporte que se encuentra debajo que se mueve simultáneamente perpendicular al movimiento

25

30

de cambio del dispositivo. Esta clase de recubrimiento de sus-

tratos de toda clase se describe, por ejemplo, en "Leder" (1974), 162/166.

5 Como ya se ha mencionado el procedimiento de la presente invención es adecuado tanto para el recubrimiento directo como también para el recubrimiento por inversión de los más distintos sustratos, especialmente sin embargo de 10 cuero, cuero hendido y materiales textiles. En el recubrimiento directo se pulveriza el sistema de dos componentes sobre la superficie del sustrato a recubrir y el material así recubierto se introduce a continuación, en forma en sí conocida, en un canal secador; para el cuero no se deben sobrepasar los 100°C y en los sustratos textiles los 200°C de temperatura de secado. Por lo general se secan los sustratos que contienen albúmina a 60-80°C durante 2-15 minutos, preferentemente durante 15 3-6 minutos y los sustratos textiles a 120-160°C durante 1-10 (preferentemente 1-4) minutos. Se endurece así el recubrimiento y el disolvente se evapora.

20 Preferentemente se trabaja sin embargo en el procedimiento de la presente invención según el proceso de inversión. Aquí se pueden emplear los dispositivos de recubrimiento usuales, tal y como se describen, por ejemplo, por H. Träubel, en "Das Leder", 1974, cuaderno 9 (página 162). Esquemáticamente se ha representado en la figura 4 una instalación de recubrimiento de éstas, adecuada para el procedimiento de la presente 25 invención: Desde depósitos de almacenamiento 16 y 17 se impulsa el prepolímero de isocianato, o bien la solución endurecedora, a través de bombas dosificadoras 18 y 19 a la pistola con mezcla interna 20 y sobre un soporte provisional 21 que se conduce mediante una banda de acero 22 en circulación 30 por debajo de la pistola pulverizadora. Este soporte provisio-

nal puede ser, por ejemplo, una matriz de silicona cuya superficie imite las cicatrices del cuero natural. En la mezcla reactante que se encuentra sobre el soporte provisional se coloca mediante una instalación cumplidora 24 el sustrato a recubrir 25 (por ejemplo cuero hendido). A continuación se pasa un canal de secado 26 donde endurece el recubrimiento y se evapora el disolvente. Después de pasar el canal de secado se retira el sustrato 27 recubierto del soporte provisional.

Los ejemplos a continuación explican el procedimiento según la presente invención. Siempre que no se indique otra cosa se entenderán como indicaciones cuantitativas partes en peso o bien porcentos en peso. Para la preparación de los recubrimientos se empleó una instalación de recubrimiento del tipo <sup>®</sup> Transpol 201 de la firma Prodeter (Grenoble, Francia), tal y como se describe por H. Träubel en "Das Leder" 1974, cuaderno 9 (página 162), y se ha representado esquemáticamente en la figura 4. La pistola pulverizadora con mezclador interno estaba constituida según las figuras 1 a 3.

Las propiedades físicas de los recubrimientos descritos en los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos se determinaron según los siguientes métodos:

Resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura según IUP 6 (JSLTC 1958) página 389 hasta 392), idéntico a DIN 53.328.

Resistencia al ulterior rasgado: IUP 8 (JSLTC 1960), página 368 hasta 370), idéntico a DIN 53.329b.

Resistencia al plegado (ensayo en el flexómetro): IUP 2 (JSLTC 1963 , página 126), idéntico a DIN 53.340.

Solidez a la abrasión: según Veslic o bien Satra (DIN 53.339).

Solidez a la luz: DIN 54.004.

EJEMPLO 1. (Ensayo comparativo)

5 68 g de un prepolímero con un contenido en isocianato de 2,47% (viscosidad a 20°C: 25.000 cP) de polipropilenglicol (peso molecular 2000) y toluilendiisocianato (80% de 2,4- y 20% de 2,6-isómeros) se disuelven en 30 g de metiletilcetona y en una copa de vidrio se mezclan a 60°C con una solución de 3,8 g de 4,4'-diaminodifenilmetano en 10 g de metiletilcetona, (proporción de equivalencia NCO/NH<sub>2</sub>: 1,05). La mezcla de reacción se agita intensamente durante 5 segundos y  
10 después se aplica por rasqueta en un espesor de capa de 0,3 mm sobre una placa de vidrio. Después de calentar tiene la película las siguientes propiedades mecánicas:

Ensayo en el flexómetro: menos de 200.000 plegados

Resistencia a la tracción: 2,6 MPa

15 Alargamiento a la rotura: 180%

Resistencia al ulterior rasgado: 2,0 daN

EJEMPLO 2.-(Ensayo comparativo)

20 51,9 g de un prepolímero con un contenido en isocianato de un 5,05% (viscosidad: 16.000 cP/20°C) de polipropilenglicol (peso molecular 1000) y toluilendiisocianato se disuelven en 45 g de metiletilcetona y a 60°C se mezcla con una solución de 5,7 g de 4,4'-diaminodifenilmetano en 40 g de metiletilcetona (proporción de equivalencia NCO/NH<sub>2</sub>: 1,09). La mezcla de reacción se agita intensamente durante 5 segundos y  
25 después se aplica por rasqueta en un espesor de capa de 0,3 mm sobre una placa de vidrio. Después de calentar y secar se apreciaron en la película los siguientes valores mecánicos:

Ensayo en el flexómetro: daños con menos de 200.000 plegado.

Resistencia a la tracción: 5,2 MPa/cm<sup>2</sup>

30 Alargamiento a la rotura: 170%

EJEMPLO 3.- (Ensayo comparativo)

5 En una instalación de recubrimiento análogo a la figura 4, pero empleando una pistola pulverizadora con mezcla externa se elaboraron 490 g/minutos de un componente prepolímero compuesto de 2 partes del prepolímero del ejemplo 1 y 3 partes del prepolímero del ejemplo 2, así como 257 g/minuto de una solución endurecedora. La solución endurecedora se compone de una mezcla de 8 partes de metiletilcetona, 2 partes de 4,4'-diaminodifenilmetano y 1 parte de una solución al 33% de un colorante amarillo (Solvent Yellow 65) en dimetilformamida/etilenglicolmonometiléter (1:1). La velocidad de la cinta ascendió a 1,1 m/minuto, la temperatura en el canal secador a 60°C en la zona de entrada, a 80°C en la zona central y a 60°C en la zona de salida.

15 Para fines de comprobación se preparó primeramente una película con un espesor de capa de 0,25 mm. A continuación se dotó cuero hendido según el proceso de inversión de un recubrimiento de 0,25 mm de espesor. Tanto la película como también el recubrimiento mostraron en cada caso en 10 cm<sup>2</sup> aproximadamente 1 ó 2 lugares donde se apreciaran perturbaciones en el fluido (así llamados "ojos de rana"). La película se expuso durante 3 horas a la luz solar. Estaba entonces recubierta de manchas marrones de 1 a 2 mm de ancho, que posiblemente se deben a sobredosificaciones locales de 4,4'-diaminodifenilmetano. La película mostraba las siguientes propiedades mecánicas:

25 Ensayo en el flexómetro a 20°C: graves daños ya a menos de 200.000 plegados,

30 Ensayo en el flexómetro a -25°C: graves daños ya con menos de 10.000 plegados,

Resistencia a la tracción: 3,4 MPa/cm<sup>2</sup>

Alargamiento a la rotura: 140%

Resistencia al ulterior rasgado: 3 kp/cm

Solidez a la luz: menos de 1 CI (Escala azul internacional).

5 El recubrimiento presentaba las siguientes propiedades:

Ensayo en el flexómetro a 20°C: graves daños ya con menos de 200.000 plegados

10 Ensayo en el flexómetro a -10°C: daños ya con menos de 10.000 plegados,

Solidez a la abrasión en seco: graves daños ya después de cuatro vueltas,

Resistencia al planchado en caliente: fuertes daños a 150°C.

15 La adhesión del recubrimiento sobre el sustrato era parcialmente muy mala. Falló un ensayo de estirar el cuero hendido revestido sobre una forma de zapato para formar la parte frontal superior del mismo. La capa de poliuretano se rasgaba en la zona de dilatación. El material era por lo tanto inservible para la fabricación de zapatos.

20 EJEMPLO 4.- (Ensayo comparativo).

500 g de un polipropilenglicol lineal (peso molecular: 2000) se hacen reaccionar con 125 g de 4,4'-diisocianato-difenilmetano a un prepolímero con un contenido en NCO de un 2,8%. La prolongación de cadena con 4,4'-diaminodifenilmetano en una proporción NCO/NH<sub>2</sub> de 1,05 en clorobenceno da un elastó-  
25 mero de poliuretánúrea que, colado a una película de 0,25 mm muestra en el ensayo en el flexómetro ya graves daños en 200.000 plegados, una resistencia a la tracción de 9,5 MPa/cm<sup>2</sup> y una resistencia al ulterior rasgado de 23 kp/cm. La resistencia a  
30 la abrasión en caliente y la resistencia al planchado en calien-

te de la película son absolutamente insuficientes.

EJEMPLO 5.- (Ensayo comparativo).

500 g de un poliéster de ácido adípico y etilenglicol (530 m moles de OH) se deshidratan durante 1 hora a 13 torr y 110°C. El poliéster se hace reaccionar a continuación a 110°C durante 45 minutos con 132,5 g de 4,4'-diisocianatodifenilmetano (1060 m moles de NCO). Se obtiene un prepolímero con un contenido en NCO de un 3,54%.

26, g del prepolímero (20 m moles de NCO) se disuelven en 130 cc de clorobenceno y a 100°C se mezcla con una solución de 2 g de 4,4'-diaminodifenilmetano en 10 g de clorobenceno (20 m moles de NH<sub>2</sub>; proporción de equivalencia NCO/NH<sub>2</sub>: 1,0). La mezcla de reacción se agita intensamente durante 6 horas y después se aplica por rasqueta sobre una placa de vidrio.

Después de calentar se determinan las propiedades físicas de la película obtenida (espesor de capa: 0,25 mm):

Resistencia a la tracción: 45 MPa

Alargamiento a la rotura: 690%

Después de almacenar la película durante 4 semanas a 70°C y una humedad relativa del aire del 98% se comprueba nuevamente las propiedades mecánicas de la película:

Resistencia a la tracción: 3 MPa

Alargamiento a la rotura: 190%

Resistencia al plegado a -25°C: claros daños a a menos de 10.000 plegados

Una repetición del ensayo en escala industrial en una instalación del tipo <sup>®</sup> Transpol 204 dió recubrimientos cuyas propiedades correspondían a la de la película arriba descrita. Del cuero hencido recubierto se preparó una pelota de

futbol. Después de almacenar durante varias horas a  $-10^{\circ}\text{C}$  se jugó al balompie. El recubrimiento explotó ya después de breve tiempo debido a la mala estabilidad al frío del elastómero.

5 EJEMPLO 6.- (según la presente invención)

60 partes de un poliéster de ácido adípico, hexandiol y neopentilglicol (proporción molar de los dioles: 7:3) con un índice OH de 64 (73,5 equivalentes de OH) se deshidratan durante una hora a  $110^{\circ}\text{C}$  en vacío y a  $110^{\circ}\text{C}$  se hace reaccionar en presencia de 18,2 partes de benceno con 12,8 partes de toluilendiisocianato (80% de 2,4- y 20% de 2,6-isómeros; 147 equivalentes de NCO) a un prepolímero con un contenido en NCO de un 3,2% (viscosidad a  $20^{\circ}\text{C}$ : 3500 cP, a  $70^{\circ}\text{C}$ : 410 cP).

15 126 g de este prepolímero se disuelven en 40 g de dimetilformamida y 50 g de tolueno y a  $60^{\circ}\text{C}$  se mezcla con una solución de 4,1 g de 2,4-toluilendiamina en 15 cc de tolueno bajo intensa agitación. La mezcla de reacción se aplica por rasqueta sobre una placa de vidrio; después de calentar y secar la película (espesor de capa 0,25 mm) se determinan sus propiedades físicas.

20 Los valores de medición se han resumido en la tabla a continuación. La primera columna se refiere a la película directamente después de su fabricación; la segunda columna a una película que se almacenó durante 2 semanas a 25  $70^{\circ}\text{C}$  y una humedad relativa del aire de 98% y la tercera columna a una película que se almacenó durante 4 semanas a  $70^{\circ}\text{C}$  y una humedad relativa del aire del 98%.

TABLA 1

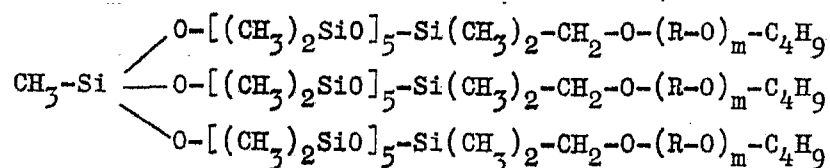
	1	2	3
5 Resistencia a la tracción (MPa)	21,5	19	5
Alargamiento a la rotura (%)	550	650	230
Resistencia al ulterior rasgado (daN)	25	38	30
Estabilidad al plegado			
20°C	>200.000	>200.000	>200.000
-10°C	>100.000		
20°C (humedo)	>100.000		
10	<p>El preparado de reacción del ejemplo 6 tenía bajo las condiciones standard arriba indicadas después de 180 segundos a 20°C una viscosidad de 5400 cP.</p>		
15	<p><u>EJEMPLO 7.- (según la presente invención)</u></p>		
20	<p>El preparado de reacción del ejemplo 6 se elaboró en una instalación de recubrimiento del tipo HZ 3 SR de la firma Hennecke (Birlinghoven, Alemania) y más adelante en una instalación <sup>®</sup> Transpol 201 (pistola pulverizadora con mezcla interna), empleándose sin embargo el prepolímero sin disolvente. Los siguientes sustratos se recubrieron tanto por el proceso directo como también según el proceso de inversión: cuero hendido, cuero cicatrizado muy esmerilado, vellones, tricotados y tejidos.</p>		
25	<p>De los materiales recubiertos se fabricaron almohadones para asientos que se utilizaron en una piscina durante un año en el exterior. Contrario a las almohadas que se habían fabricado con el cuero hendido recubierto según el ejemplo 3 o bien ejemplo 5 y que ya después de seis meses estaban totalmente destruidos en su revestimiento se encontraron totalmente</p>		
30			

en orden las almohadas según el presente ejemplo también después de 12 meses.

EJEMPLO 8.- (según la presente invención)

5 En una instalación de recubrimiento del tipo  
 ⑧ Transpol 204 se elaboraron por minuto 342 g (262 m moles de NCO) del prepolímero del ejemplo 6 y 425 g (250 m moles de NH<sub>2</sub>) de una solución endurecedora. La solución endurecedora se había compuesto como sigue:

10 147 partes de 1,1-bis-(4-amino-3-metilfenil)-ciclohexano  
 139 partes de 3-metil-2,4-diaminobenzoato de 2-etilhexilo  
 2800 partes de acetato de etilo  
 150 partes de un pigmento de óxido de hierro formado (50% de óxido de hierro, 30% de ciclohexanona, 20% de un copolímero de cloruro de vinilo/acetato de vinilo parcialmente saponificado) y  
 15 150 g de un poliéterpolisiloxano de la fórmula idealizada



donde m representa un número entero entre 27 y 35 y R significan restos de etileno y propileno.

20 La velocidad de la banda ascendió a 120 cm/minuto. A una distancia de 150 cm del lugar de aplicación se introdujo un vellón en la mezcla de reacción que se encuentra sobre una matriz de silicona. Después de pasar un canal secador de 10 m de longitud (temperatura: a la entrada y en la zona central  
 25 80°C; a la salida 60°C) se retira de la matriz el vellón recu-

bierto.

El recubrimiento tenía las siguientes propiedades físicas:

Resistencia a la tracción: 10 MPa

5 Alargamiento a la rotura: 670%

Resistencia al ulterior rasgado: 22 daN

Resistencia al plegado: más de 200.000 plegados sin daño alguno.

10 El preparado de reacción tenía bajo las condiciones standard arriba indicadas después de 3 minutos a 20°C una viscosidad de 1700 cP.

EJEMPLO 9.- (según la presente invención)

15 Análogo al ejemplo 8 se elaboraron por minuto 350 g del prepolímero del ejemplo 6 y 121 g de una solución endurecedora. La solución endurecedora tenía la siguiente composición:

1390 partes de 3-metil-2,4-diaminobenzoato de 2-etilhexilo

2500 partes de acetato de etilo

20 610 partes de un pigmento de hollín formado (8% de hollín, 20% de un copolímero de cloruro de vinilo/acetato de vinilo parcialmente saponificado; 72% de ciclohexanona) y

150 partes del poliéter siloxano del ejemplo 8 como eluyente.

Los recubrimientos obtenidos tenían las siguientes propiedades mecánicas:

25 Resistencia a la tracción: 10 MPa

Alargamiento a la rotura: 525%

Resistencia al ulterior rasgado: 31 kp/cm

30 Resistencia al plegado: a 20°C en seco más de 200000 plegados; a 20°C en húmedo más de 100000 plegados; a -10°C más de 10000 plegados sin daño alguno.

El preparado de reacción tenía bajo las condiciones standard arriba indicadas después de 3 minutos a 20°C una viscosidad de 1500 cP.

EJEMPLO 10.- (según la presente invención).

5                   Análogo al ejemplo 8 se elaboraron por minuto  
520 g (400 m moles de NCO) del prepolímero del ejemplo 6 y  
130 g (330 m moles de NH<sub>2</sub>) de la siguiente solución endurece-  
dora:

400 partes de 2,4-toluilendiamina  
10                   600 partes de metiletilcetona  
400 partes del pigmento de óxido de hierro amarillo del ejem-  
plo 8  
100 partes del eluyente del ejemplo 8 y  
54 partes de agua.

15                   Las películas o bien los recubrimientos obteni-  
dos tenían las siguientes propiedades mecánicas:

Resistencia a la tracción: 14 MPa

Alargamiento a la rotura: 520%

Resistencia al ulterior rasgado: 25 daN

20                   Resistencia al plegado a 20°C: más de 200.000 plegados en seco  
o bien más de 100.000 plegados en húmedo sin daño alguno.

El preparado de reacción tenía bajo las condicio-  
nes standard después de 3 minutos a 20°C una viscosidad de  
7700 cP.

25                   EJEMPLO 11.-

Análogo al ejemplo 8 se elaboraron los siguientes  
prepolímeros o bien agentes prolongadores de cadena:

a) (ensayo comparativo)

30                   19 g (20 m moles de NCO) de un prepolímero con  
un contenido en NCO de un 4,52% de 375 partes de un poliéster

5 de ácido adípico y etilenglicol (índice OH 175), 1500 partes de un poliéster de ácido adípico y etilenglicol (índice OH 56) y 486 partes de toluilendiisocianato (65% de 2,4- y 35% de 2,6-isómero) disueltos en 40 g de clorobenceno; 2 g (20 m moles de  $\text{NH}_2$ ) de 4,4'-diaminodifenilmetano, disueltos en 5 g de dioxano.

b) (Ensayo comparativo)

10 20 g (10m moles de NCO) de un prepolímero con un contenido en NCO de un 2,1% de 500 partes de un poliéster de ácido adípico y dietilenglicol (índice OH 41) y 88 partes de 4,4'-diisocianatodifenilmetano, disueltos en 70 g de clorobenceno; 1 g de 4,4'-diaminodifenilmetano, disuelto en 5 g de dioxano.

c) (según la presente invención)

15 27,2 g (20 m moles de NCO) de un prepolímero con un contenido en NCO de un 3,2% de 500 partes de un poliéster con un índice OH de 56 de ácido adípico y etilenglicol/butan-  
diol (3:7) y 125 partes de 4,4'-diisocianatodifenilmetano, disueltos en 80 g de clorobenceno; 2 g de 4,4'-diaminodifenil-  
20 metano, disueltos en 5 g de dioxano.

Las propiedades mecánicas de los recubrimientos o bien películas obtenidas se han resumido en la tabla a continuación:

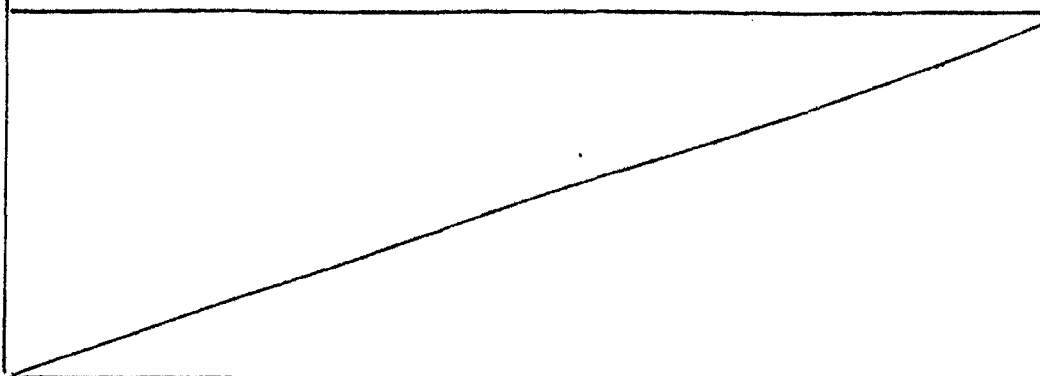


TABLA 2.-

		a	b	c	
5	Resistencia a la tracción (MPa)	Valor cero	42	16	25
		Almacenamiento durante 2 semanas a 70°C y 98% de humedad relativa del aire	4,6	película destruida	9
		Almacenamiento durante 4 semanas a 70°C y 98% de humedad relativa del aire	película destruida	película destruida	3
10	Alargamiento a la rotura (%)	Valor cero	450	1100	840
		Almacenamiento durante 2 semanas a 70°C y 98% de humedad relativa del aire	100	película destruida	400
		Almacenamiento durante 4 semanas a 70°C y 98% de humedad relativa del aire	película destruida	película destruida	80
15					

EJEMPLO 12.-

Análogo al ejemplo 8 se elaboran las siguientes soluciones de prepolímero o bien de endurecedor

a) (ensayo comparativo)

150 g de un prepolímero con un contenido en NCO de un 3,0% de 500 partes de un poliéster con un índice OH de 56 de ácido adípico y una mezcla de hexandiol y neopentilglicol (7:3) y 125 partes de 4,4'-diisocianatodifenilmetano, disueltos en 120 g de tolueno; 6,8 g (68 m moles de NH<sub>2</sub>) de 4,4'-diaminodifenilmetano, disueltos en 75 g de acetato etílico.

b) (según la presente invención)

150 g (71 m moles de NCO) de un prepolímero del

ensayo (a), disueltos en 120 g de tolueno; 4,4 g (68 m moles de  $\text{NH}_2$ ) de 2,4-toluidilendiamina, disueltos en 75 g de acetato de etilo.

5                   Bajo propiedades mecánicas por lo demás comparables la adhesión entre el recubrimiento y el sustrato es mala en los productos obtenidos según el ensayo a) mientras que en los materiales obtenidos según el ensayo b) es muy buena. Esto se debe a que la reactividad del sistema de dos componentes en el ensayo a) es alta.

10                   La viscosidad de los preparados según el ensayo a) y el ensayo b) se midió a temperatura constante ( $20^\circ\text{C}$ ) en dependencia del tiempo. El componente prepolímero se había diluido aquí, como más arriba se ha descrito detalladamente, con la misma cantidad en peso de tolueno.

15                   En el ensayo b) ascendió la viscosidad de la mezcla 3 minutos después de mezclar aproximadamente a  $15000 \text{ cP}/20^\circ\text{C}$  mientras en el ensayo a) los  $15000 \text{ cP}$  ya se superaron después de 60 segundos. El preparado es por lo tanto inadecuado para el procedimiento de la presente invención.

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

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para el recubrimiento directo o por inversión de sustratos, mediante un sistema de dos componentes, obtenido por reacción de

- 5 a) un prepolímero conteniendo grupos isocianato, en caso dado conteniendo un disolvente orgánico inerte y/o un plastificante, que se ha obtenido por reacción de un poliisocianato con un compuesto polihidroxílico con un peso molecular entre 1000
- 10 y 4000 con una proporción de equivalencia NCO/OH entre 1,5:1 y 3:1,
- b) una diamina aromática como agente prolongador de cadena, en caso dado
- c) otro disolvente orgánico inerte, en caso dado
- d) agua, así como, en caso dado
- 15 e) catalizadores y/o pigmentos y otros aditivos en sí conocidos, por aplicación por pulverización, encontrándose la proporción de equivalencia de los grupos isocianato del prepolímero (a) y los grupos amino del agente prolongador de
- 20 cadena (b) entre 1:1 y 3:1 caracterizado porque se hace reaccionar como prepolímero de isocianato (a) uno a base de un poliésterpoliol de
- 1º ácido adípico y en caso dado hasta 10 moles-% (referido a la totalidad del componente ácido del poliéster) de ácido ftálico y/o ácido tereftálico,
- 25 2º una mezcla de un glicol con 4 hasta 6 átomos de carbono y otro glicol, en caso dado ramificado, con 2 hasta 10 átomos de carbono en proporción molar de 1:9 hasta 9:1, así como, en caso dado,
- 3º hasta 12 moles-%, referido al componente glicol del poliés

ter, de trimetilolpropano y como diamina aromática (b) una con una reactividad de manera que una mezcla de una solución al 50% en peso del componente de prepolímero de isocianato (a) en tolueno con el componente (b), (c), (d) y (e) a 20°C, 3 minutos después de mezclar, presente una viscosidad de 1000 hasta 15000 cP.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar un prepolímero de isocianato con un peso molecular promedio (medio numeral) de 1200 hasta 3000.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque se hace reaccionar un prepolímero de isocianato con una viscosidad entre 1000 y 10.000 cP/20°C y 100 hasta 8000 cP/70°C.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 3, caracterizado porque se hace reaccionar un prepolímero de isocianato a base de un poliéster de ácido adípico que se ha obtenido utilizando 2 hasta 4 moles-%, referido al componente glicol del poliéster, de trimetilolpropano.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1 hasta 4, caracterizado porque como prepolímero de isocianato se hace reaccionar uno a base de un poliéster de ácido adípico cuyo componente glicol se compone de 1,6-hexandiol y neopentilglicol.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1 hasta 5, caracterizado porque como agente prolongador de cadena (b)

se emplean 2,4- y/o 2,6-toluilendiamina.

5 7.- Procedimiento según la reivindicación 1 hasta 6, caracterizado porque el agente prolongador de cadena (b) se emplea en forma de una solución al 5 hasta 35% en peso que está libre de grupos hidroxilo primarios.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la solución del agente prolongador de cadena (b) contiene hasta un 20% en peso de agua.

10 9.- Procedimiento según la reivindicación 1 hasta 8, caracterizado porque el sistema de dos componentes contiene un 0,1 hasta 8% en peso de un poliétersiloxano con un peso molecular entre 1000 y 5000.

15 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 9, caracterizado porque el sistema de dos componentes se pulveriza sobre el sustrato mediante una pistola pulverizadora con mezclado interno.

20 11.- Procedimiento para el recubrimiento directo o por inversión de sustratos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

Esta Memoria consta de treinta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

13 OCT. 1978

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GÓMEZ ACECO Y CÁDIZ  
p. p. Firmado: J. Suárez Blat

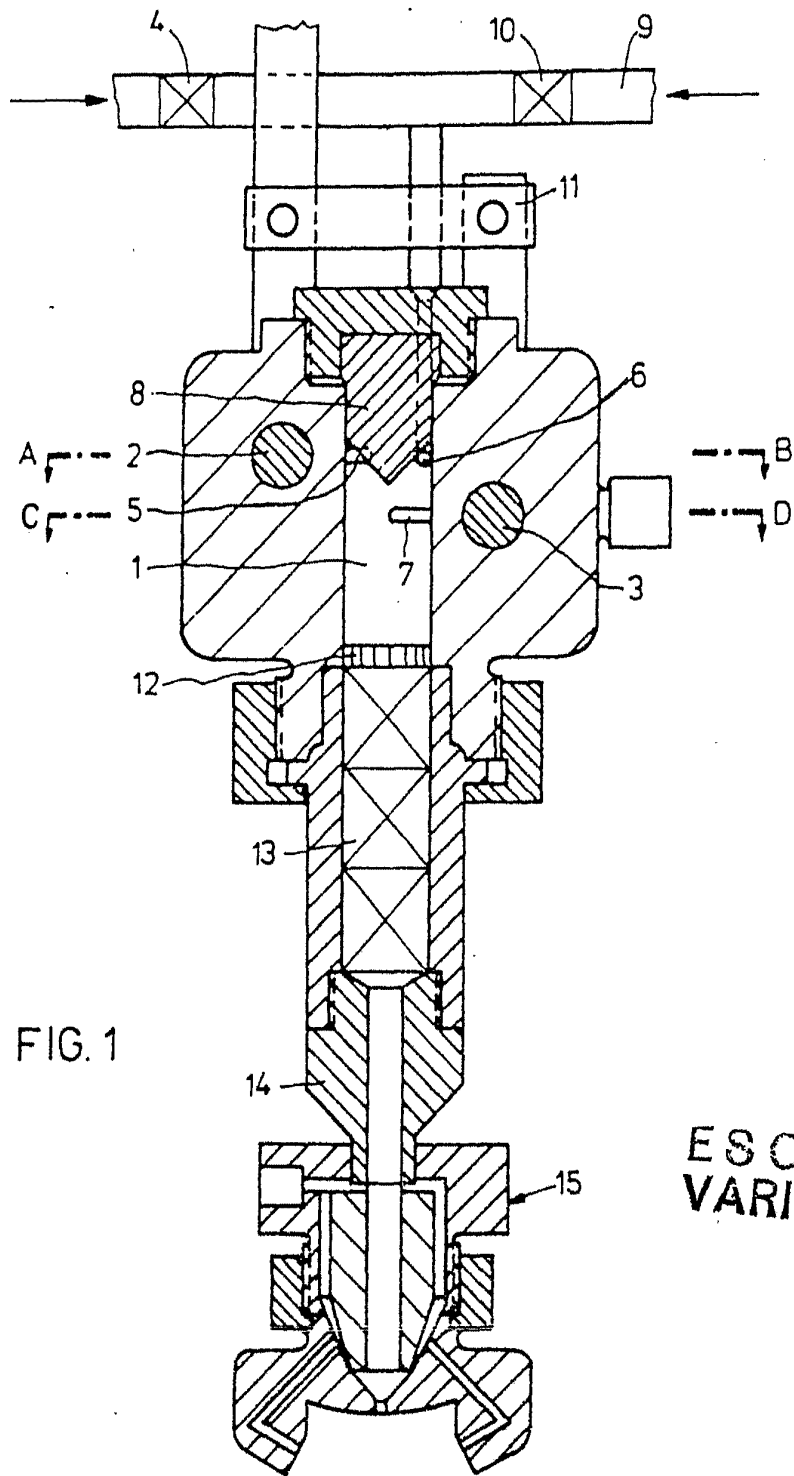


FIG. 1

ESCALA  
VARIABLE

Madrid 13 OCT. 1978

J. M. GÓMEZ ACEBO Y POMBO  
P. P. Firmador de Suarez Diaz

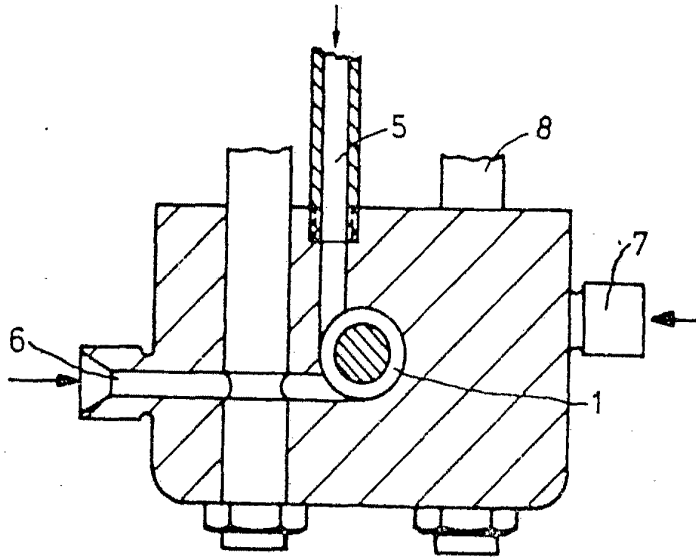


FIG. 2 (A-B)

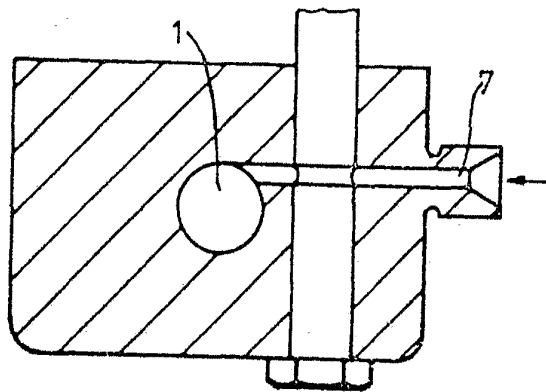


FIG. 3 (C-D)

ESCALA  
VARIABLE

Madrid 13 OCT. 1978

J. M. GÓMEZ AGUDO Y PARRA  
p. p. Firmador: J. Gómez Díez

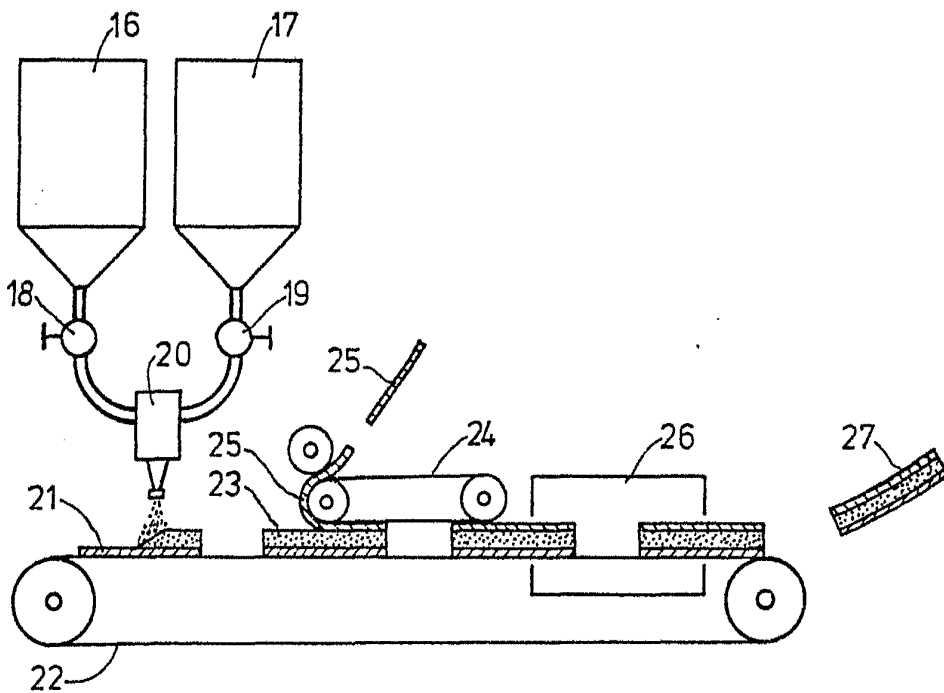


FIG. 4

ESCALA  
VARIABLE

Madrid 13 OCT. 1978

J. M. GONZÁLEZ ACEDO Y FERNÁNDEZ  
p. p. Firmador: J. Suarez Plaza