

179248



P A T E N T E

D E

I N V E N C I Ó N

179248

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA MATERIA PRIMA PARA LACA", a favor de la razón social suiza CIBA Sociéte Anonyme, domiciliada en Basilea (Suiza).--

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sabido es que derivados de óxido de etileno resinoso de fenoles, los cuales presentan, por lo menos, dos grupos de óxido de etileno, con anhídridos de ácidos carboxílicos polibásicos o con catalizadores básicos, suministran resinas artificiales que, entre otras finalidades, en forma de soluciones, pueden ser empleadas como lacas, las cuales resultan rápidamente endurecibles y de gran poder adhesivo y buena aptitud de resistencia (comp. memorias de patentes españolas Nº 145.506 y Nº 166.512).

10. Ahora bien, mientras que las lacas obtenidas con catalizadores básicos, en la mayoría de los casos, gelatinizan muy rápidamente, resultando poco aptas para bases sensibles, las lacas obtenibles con anhídridos de ácidos carboxílicos polibási-

17924 87 AGO



- 2 -

cos presentan la desventaja de que son muy sensibles a la
humedad. El anhídrido de ácido, con el agua que eventualmente
exista en la disolución de laca, se transforma bajo formación
de ácido, et cual es indeseable para determinadas finalidades.
5 Reacciona, además, con alcoholes a emplear como disolventes,
o adiciones a disolventes, por lo cual queda perjudicada su
aptitud de endurecimiento. Las películas producidas con lacas
de esta índole, a menudo no presentan las buenas propiedades
que pueden satisfacer las exigencias elevadas; según se requiere,
10 vg., al recubrir metales.

Ya ha sido propuesto, además, con la finalidad de con-
glutinar materiales de trabajo, particularmente metales, someter
al endurecimiento en caliente las resinas de óxido de etileno,
antes mencionadas, en mezcla con los agentes de endurecimiento
15 más variados, entre las superficies a conglutinar. Sin embargo,
hasta el presente no se ha logrado obtener lacas servibles, a
base de estas mezclas, valiosas para la conglutinación.

Ahora bien, se ha comprobado de modo sorprendente que
se pueden preparar, por combinación de las resinas de óxido de
20 etileno con diciandiamida y determinadas resinas etéreas,
materias primas de laca que son solubles en los disolventes de
laca usuales, dando cubiertas de laca, las cuales respecto a
su adhesión sobre bases de toda clase, vg. superficies metálicas
pulidas, por una parte, igualan por lo menos las lacas antes
25 reseñadas, y que, por la otra, no presentan los inconvenientes

179248



7 AGO 1960

- 3 -

proprios a éstas, y que satisfacen exigencias elevadas, particularmente respecto de elasticidad, insensibilidad a productos químicos, y resistencia al agua en ebullición.

Se ha comprobado, además, que la insensibilidad de las lacas, así obtenidas, a productos químicos, así como la elasticidad de las mismas, pueden aun ser mejoradas por una adición de fenoles polivalentes. Las lacas de esta índole presentan, en particular, una resistencia esencialmente aumentada a las conservas de frutas y hortalizas. Las chapas metálicas, recubiertas de la laca, además, pueden ser dilatadas de modo bastante considerable, sin que resulte perjudicada la capa de laca.

El objeto del presente invento es un procedimiento para la preparación de una materia prima de laca, especialmente para lacas de pintura al fuego, a partir de derivados de óxido de etileno resinosos de fenoles, el cual está caracterizado porque se calienta un derivado de óxido de etileno resinoso de un fenol que presenta, por lo menos, dos grupos de oxido de etileno, en presencia de un disolvente adecuado, con diciandiamida y un producto de condensación-aldehído que contiene grupos de metilol eterificados, adicionando, eventualmente, un fenol polivalente.

Las resinas de óxido de etileno, utilizables como materias de partida, son obtenidas, del modo conocido, por reacción de hidrinas epihalogenadas, o hidrinas dihalogenadas, especialmente epiclorhidrina o diclor hidrina, con fenoles en

179248

- 4 -



medio alcalino.

Como fenoles entran en consideración los que contienen, por lo menos, dos grupos oxi. Se han probado, particularmente, fenoles polinucleares, cuyos núcleos fenólicos están unidos entre sí por puentes de carbono, como vg. 4.4'-dioxidifenil-dimetilmetano, 4.4'-dioxidifenil-metilmetano, y 4.4'-dioxidifenilmetano. Los derivados de óxido de etileno, obtenidos a partir de estos tipos, serán denominados, a continuación, en forma abreviada: "resina-dimetilmetano", "resina-metilmetano", o respectivamente "resina-metano".

En mezcla con los fenoles polinucleares reseñados, pueden emplearse, asimismo, aquellos fenoles polinucleares cuyos núcleos fenólicos están unidos entre sí por puentes de azufre, como vg. la 4.4'-dioxidifenilsulfona.

Pero también se puede emplear otros fenoles polivalentes, por ejemplo resorcina, hidroquinona, y similares.

Los ensayos han mostrado que los mejores resultados son logrados con la resina-dimetilmetano, si bien las lacas obtenidas a partir de las otras resinas, resultan todavía bastante satisfactorias para muchas finalidades.

Como productos de condensación-aldehído conteniendo grupos de metilol eterificados, utilizables según la invención, entran en consideración los éteres, especialmente éteres alquílicos, de metilolcompuestos de melamina, urea,

fenol, y similares. Pero una importancia particular

179248



7 AGO

- 5 -

corresponde a los éteres alquílicos de las metilolmelaminas y de las metilolureas.

Para la realización del presente procedimiento, las resinas de óxido de etileno pueden ser disueltas, primero, en un disolvente adecuado, adicionándose, seguidamente, los demás componentes a la disolución. Como disolventes especialmente convenientes se citan, a título de ejemplo :

c-diclorobenzol, ciclohexanona, ciclohexanol, o similares, así como mezclas de tales disolventes. Pero igualmente se puede mezclar y calentar los tres componentes juntos con el disolvente. También se puede, además, unir la resina de óxido de etileno con una mezcla de diciandiamida, resina etérea, y disolvente, y calentar luego.

Se ha probado como particularmente conveniente, condensar en el calor, primero, la resina de óxido de etileno, disuelta en el disolvente, con un 3 - 4 por ciento de diciandiamida, y calentar luego con resinas etéreas neutras, y otro 3 - 6 por ciento más de diciandiamida, eventualmente, en presencia de disolventes adicionales, como vg. alcoholes, como etanol, propanol, butanol.

179248-7



- 6 -

Se ha comprobado que con la suficiente adición de disolvente se pueden obtener soluciones de laca, también sin empleo simultáneo de resina etérea, si bien al evaporarse los disolventes, o durante el proceso de aplicación al fuego, la diciandiamida necesaria para un endurecimiento suficiente, en parte se va separando por cristalización. Igualmente es separada parcialmente la diciandiamida durante el proceso de aplicación al fuego, de la película, con ella producida, de manera que estas soluciones resinosas no pueden satisfacer las exigencias.

Como fenoles polivalentes que resultan adecuados para mejorar las lacas, obtenidas según el invento, respecto de su elasticidad e insensibilidad a los productos químicos, pueden entrar en cuenta los mismos que se han enumerado, mas arriba, como materias de partida para las resinas de oxido de etileno. Para esta finalidad son especialmente valiosos, una vez más,

179248



- 7 -

los fenoles polivalentes que están unidos entre si por un puente de carbono, como vg. 4.4'-dioxidifenil-dimetilmetano, 4.4'-dioxidifenil-metilmetano, 4.4'-dioxidifenil-metano, etc. Pero pueden entrar en consideración, asimismo, otros fenoles polivalentes, como vg. resorcina o hidroquinona. La adición de estos fenoles puede tener lugar en cualquier momento de fabricación de la laca. Se puede adicionar desde el principio, vg. el fenol polivalente a la solución de la resina de óxido de etileno, eventualmente, con una parte de la diciandiamida, o bien fundir el fenol polivalente con la resina de óxido de etileno, disolviendo la fusión obtenida en un disolvente adecuado, y continuar la elaboración con diciandiamida y resina etérea. También la adición del fenol polivalente en una fase posterior de la fabricación de laca, o a la resina de laca terminada, puede llevarse a cabo con buen resultado. La cantidad de la adición de fenol polivalente puede variar dentro de vastos límites. Se ha probado, con empleo de 4.4'-dioxidifenil-dimetilmetano, como particularmente conveniente, vg. una adición de un 25 - 30 por ciento, calculada sobre la cantidad de la resina de óxido de etileno aplicada.

En muchos terrenos de aplicación y, particularmente, al recubrir latas de conservas, las lacas de una coloración que varía del amarillo al pardo (las llamadas "lacas de oro"), son preferidas a las lacas incoloras (las llamadas "lacas de plata"), debido a que el color hace posible una verificación sencilla

179248



- 3 -

de la superficie tratada. A propósito de esto se ha comprobado que las películas de laca, con arreglo a la presente invención, pueden obtenerse, según la constitución, o respectivamente, pureza de las materias de partida, completamente incoloras o
5 hasta en una coloración de un pardo dorado. Por lo tanto se pueden producir, à voluntad, según el invento, las llamadas lacas de oro, como, igualmente, lacas de plata. Las lacas, desde luego, pueden ser producidas, asimismo, mediante adición de substancias tintóreas, en cualquier matiz deseado. En caso
10 deseado pueden adicionarse, además, agentes ablandadores a las mismas.

Ahora bien, los ejemplos siguientes dilucidarán más detalladamente el invento, sin limitar las medidas en ellos mencionadas. Las partes indicadas en los mismos, son partes en
15 peso.

179248

- 7 AGO 1937



- 9 -

EJEMPLO 1.

32,94 partes de resina-dimetilmetano son llevadas a solución a 90 - 100° C con 27,55 partes de ciclohexanol, 3,29 partes de ciclohexanona, 9,18 partes de o-diclorobenzol, y 5 3,29 partes de toluol. Después de su filtración a través de tierra filtradora, la solución clara es calentada con 1,32 partes de diciandiamida (correspondiente a un 4 por ciento de la resina empleada), con removido y enfriamiento bajo reflujo, durante 30 minutos a 100° C en cuya operación la dician- 10 diamida es ampliamente incorporada. Seguidamente se agita durante 10 minutos a aproximadamente 100° C con otras 1,68 partes más de diciandiamida (correspondiente al 5 por ciento de la cantidad de resina-dimetilmetano empleada), y luego se añaden a la suspensión obtenida 5,7 partes de una solución al 15 aproximadamente 75 por ciento de éter butílico de hexametilolmelamina en butanol, y 0,1 parte de amoníaco al 25 por ciento. Seguidamente se calienta a 100° C hasta la completa disolución de todos los componentes, lo cual ocurre después de alrededor de 1 a 1 1/2 hora. Según necesidad el producto de transformación, 20 de viscosidad relativamente baja, puede ser ulteriormente condensado aun durante algún tiempo, con objeto de lograr una viscosidad más elevada. Finalmente se filtra. Se obtiene más o menos 100 partes de una solución resinosa de laca que es completamente neutra, presentando un contenido seco de un aproxima- 25 mente 40 por ciento.

179248

- 10 -



Esta solución resinosa de laca, diluída con disolventes de laca usuales, puede ser aplicada en los procedimientos mediante pulverizador de aire comprimido, rodillos, o brocha, y a una temperatura para la aplicación al fuego que conviene sea de
5 alrededor de 100 - 200° C, y ser sometida al endurecimiento en caliente con una duración de aplicación al fuego de 1 - 2 horas. Un recubrimiento producido de esta manera acusa, tanto en superficies rugosas, como pulidas, una gran adherencia. Es incoloro e inodoro, y posee, a pesar de su gran dureza, una buena calidad
10 de estampado y embutición, es decir que las chapas, o similares, recubiertas con esta laca, pueden ser estampadas y convertidas, por embutición, en piezas moldeadas sin perjuicio del recubrimiento de laca. No es atacado por disolventes orgánicos, carburantes, aceites, grasas, álcalis, ácidos, etc. Es resistente al
15 agua en ebullición. No se manifiesta ningún viraje posterior al amarillo.

La sorprendente insensibilidad a productos químicos de las películas de laca obtenidas, y su elasticidad hacen la materia prima de laca apropiada para la producción de revestimientos de protección sobre metales, particularmente metales
20 ligeros, vg. latas de conservas. Con ella se puede producir sobre aluminio anódicamente oxidado, de un modo sencillo, un "sealing" invisible. Los metales pueden ser conglutinados y barnizados en combinación con el procedimiento de conglutina-
25 ción, expuesto en la Memoria de patente No.174.275 ,

179248



- 11 -

y en su Certificado de adición No. *Casa 2201/2*
durante el mismo proceso de endurecimiento.

EJEMPLO 2.

61 partes de resina-dimetilmetano son disueltas en 40
5 partes de ciclohexanol, 10 partes de o-diclorobenzol, 5 partes
de ciclohexanona, y 6 partes de toluol, removiendo esta solución
con 1,83 partes de dicianidamida durante 40 minutos a 120° C.

Seguidamente se añaden 3,66 partes de dicianidamida,
8,00 partes de una solución de éter butílico de metilolurea al
10 aproximadamente 75 por ciento en butanol, y 22 partes de butanol,
agitando 70 minutos a 120° C, por lo cual se obtiene una solu-
ción resinosa homogénea. Esta suministra, después de su dilución
con disolventes de laca usuales, una laca de plata que puede
15 ser aplicada al fuego a 220° C dentro de 15 minutos, trans-
formándose en un revestimiento de laca claro, sumamente elástico
e incoloro, que presenta, por lo demás, las propiedades
descritas en el Ejemplo 1.

EJEMPLO 3.

20 partes de resina de dimetil-metano, 10 partes de un
20 producto de condensación-aldehído-cresol, -producido por los
métodos usuales a base de 110 partes de cresol bruto, 200 partes
de formaldehído al 30 por ciento, 6 partes de amoníaco al 25
por ciento, y eterificado con ciclohexanol - 20 partes de ciclo-
hexanol, y 1,2 partes de dicianidamida, son condensadas durante
25 30 minutos a 100 - 110° C bajo enfriamiento de reflujo. La

179248 - 7 AGO. 1950



- 12 -

solución resinosa obtenida es convertida por dilución con disolventes usuales en la industria de la laca, en un barniz dispuesto para ser extendido. El endurecimiento al horno, de 20 minutos a 200° C, da un recubrimiento de laca amarillento, 5 elástico, y resistente al agua en ebullición.-

EJEMPLO #.

366 partes de resina-dimetilmetano, 300 partes de butanol, 300 partes de o-clorobenzol, y 4 partes de amoníaco al 25 por ciento, son cocidas durante 3 horas bajo reflujo, y 10 removidas durante 2 3/4 de hora con 37 partes de dicianidamida, 110 partes de una solución al aproximadamente 75 por ciento de éter butílico de metilolurea en butanol, y 2,4 partes de lejía de potasa de 25° Bé a 117° C, en cuya operación se va presentando la disolución de todos los componentes. Para el 15 logro de una viscosidad elevada, se continúa removiendo la solución a esta temperatura durante otros 45 minutos más, diluyendo, seguidamente, con 150 partes de o-diclorobenzol y 150 partes de alcohol bencílico, hasta la obtención de una solución de laca con un contenido seco de un 35 por ciento más 20 o menos. Esta es convertida, del modo usual, por endurecimiento en el horno, en un recubrimiento de laca incoloro, altamente elástico.

1792487 AG



- 13 -

EJEMPLO 5.

Una solución de 37 partes de resina-metano bruta en 20 partes de o-diclorobenzol y 20 partes de ciclohexanol fué calentada durante 10 minutos a 120 - 130° C con 1,5 partes de dician-
5 diamida. A esta solución fué adicionada una solución, preparada a 100° C, de 1,5 partes de diciandiamida y 8 partes de éter butílico de metilolmelamina en 26 partes de butanol, y la mezcla condensada durante 10 minutos bajo enfriamiento de reflujo a
10 100 - 105° C. La solución obtenida fué filtrada y convertida por dilución con disolventes de laca usuales en una solución de laca, lista para el uso.

La película de laca, con ella obtenida de modo conocido, tiene un color pardo dorado, acusando muy buena resistencia a los agentes químicos.

EJEMPLO 6.

15

7,5 partes de una resina de óxido de etileno, obtenida de modo conocido en medio alcalino, a base de 120 partes de resorcina y 260 partes de diclorhidrina de glicerina, son disueltas en 4 partes de ciclohexanol y 4 partes de o-dicloro-
20 benzol, condensando la solución durante 10 minutos a 120 - 140° C con 0,3 partes de diciandiamida.

La mezcla que se había formado fué cocida durante 15 minutos con una solución de 0,3 partes de diciandiamida, 5,2 partes de butanol, y 1,6 partes de éter butílico de metilol-
25 melamina, y la solución obtenida diluída con una mezcla de

179248 7 AG



- 14 -

disolventes de laca, hasta acusar un contenido seco de un 20 por ciento. Esta solución de laca da, al ser aplicada al fuego en el horno un revestimiento incoloro, elástico.

EJEMPLO 7.

5 37 partes de resina-metilmetano son transformadas siguiendo la prescripción indicada en el Ejemplo 5, en una solución de laca, dispuesta para el uso, que puede ser aplicada al fuego de modo conocido, convirtiéndose en un revestimiento elástico, libre de poros, e incoloro.

10 EJEMPLO 8.

208 partes de resina-dimetilmetano son disueltas en 303 partes de o-diclorobenzol, y la solución obtenida se calienta durante 30 minutos a 90 - 110° C con 8,3 partes de diciandiamida y 68 partes de 4.4'-dioxidifenil-dimetilmetano
15 bruto. Seguidamente son adicionadas 9,3 partes de diciandiamida, 40 partes de una solución al aproximadamente 80 por ciento de éter metílico de hexametilmelamina en etanol, y 170 partes de propanol, removiendo la mezcla obtenida a 90 - 120° C hasta presentarse clara la solución.

20 Se obtienen 800 partes de una solución de laca que es neutra y que presenta un contenido seco de alrededor de un 40 por ciento. Aplicada al fuego a 220° C durante 30 minutos, da un recubrimiento brillante, dorado, libre de poros.

Presenta, en general, las propiedades des revesti-
25 miento de laca logrado según el Ejemplo 1, si bien en compara-

179248



7 AGO 1950

- 15 -

ción con éste tiene una elasticidad aumentada y resistencia aumentada a conservas de frutas y hortalizas. Un recubrimiento producido sobre palastro puede ser dilatado juntamente con el metal, por un aproximadamente 30 - 50 por ciento de sus
5 dimensiones primitivas, sin que se presente un perjuicio. La presente película de laca acusa, en comparación con una película de laca producida sin adición de 4.4'-dioxidifenil-dimetilmetano, una resistencia aumentada al doble hasta al triple, a una concentración de tomates en ebullición, la cual es usada como substan-
10 cia de ensayo muy agresiva para determinadas lacas.

EJEMPLO 9.

66 partes de resina-dimetilmetano son convertidas por fusión a 160° C con 20 partes de 4.4'-dioxidifenil-dimetil-
metano bruto durante 15 minutos en un cuerpo resinoso homogéneo
15 que resulta duro como cristal y soluble en los disolventes de laca usuales. La resina obtenida es disuelta con 56 partes de ciclohexanol, 6,6 partes de ciclohexanona, 12,4 partes de o-diclorobenzol, y 6,6 partes de toluol, y la solución condensada a 100° C, con 2,64 partes de diciandiamida durante 30 mi-
20 nutos, en cuya operación se origina una solución resinosa clara. Esta es agitada, seguidamente, con 2,64 partes de diciandiamida, 18,4 partes de una solución al aproximadamente 75 por ciento de éter butílico de metilolmelamina en butanol, 0,2 partes de amoníaco al 25 por ciento, y 35 partes de alcohol propílico
25 durante otros 90 minutos mas a 100 - 105° C con ebullición y

179248



- 16 -

enfriamiento de reflujo, formándose una solución resinosa clara con un contenido seco de más o menos 45 por ciento.

Películas de laca, con ella producidas, tienen una coloración dorada y acusan una muy buena resistencia a los
5 agentes químicos y una notable elasticidad.

EJEMPLO 10.

200 partes de la resina de laca preparada según el Ejemplo 1, son mezcladas con 20 partes de 4.4'-dioxidifenil-dimetilmetano bruto, y calentadas durante 15 minutos a 75 -
10 80° C. Se forma una solución resinosa clara que, elaborada de acuerdo con los métodos usuales, da un recubrimiento dorado, libre de poros.

Las lacas preparadas con arreglo a los Ejemplos 8 - 10, por lo tanto, se prestan de una manera eminente para recubrir
15 metales, especialmente material de envase metálico de toda clase en la industria conservera. Por variación de la adición de 4.4'-dioxidifenil-dimetilmetano se puede satisfacer las diversas necesidades de los terrenos de aplicación.

Como es natural, queda sobreentendido que la
20 protección que se recaba para la invención, no queda limitada a los ejemplos de ejecución práctica indicados en la descripción, pues la protección se extiende a todas aquellas formas equivalentes de ejecución basadas en la solución lograda per el invento.

179248



- 17 -

REIVINDICACIONES DE PATENTE :

Hecha la descripción del presente invento, se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, y se hace constar que esta solicitud se acoge a la
5 prioridad de la patente suiza No.14373, depositada en fecha 8 de Agosto de 1946 :

1.) Procedimiento para la preparación de una materia prima de laca, particularmente para lacas de aplicación al fuego, a base de derivados de óxido de etileno resinosos de fenoles,
10 caracterizado porque se calienta un derivado de óxido de etileno resinoso de un fenol que presenta, por lo menos, dos grupos de óxido de etileno, en presencia de un disolvente adecuado, con diciandiamida y un producto de condensación-aldehído, conteniendo grupos metilol eterificados, adicionando, eventualmente, en
15 una fase de preparación cualquiera, un fenol polivalente.

2.) Procedimiento según Reivindicación 1, caracterizado porque se emplea un derivado de óxido de etileno de un fenol, cuyos núcleos fenólicos están unidos entre sí por un puente de carbono.

20 3.) Procedimiento según Reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se emplea un derivado de óxido de etileno del 4.4'-dioxidifenil-dimetilmetano.

4.) Procedimiento según Reivindicaciones 1 - 3, caracterizado porque se emplea éter, especialmente éteres alquílicos,
25 de productos de condensación-aldehído-fenol, -urea, ó -melamina.

-1879248 7 AGO



- 5).- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª - 4ª, caracterizado porque se condensa el derivado de óxido de etileno en solución, pero con una parte de la diciandiamida, calentando, seguidamente, la mezcla que se forma con una cantidad ulterior de diciandiamida y con el metilolcompuesto eterificado, eventualmente con adición de disolventes apropiados.
5. 6).- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª - 5ª, caracterizado por el hecho de emplear como adición un fenol polinuclear, cuyos núcleos fenólicos están unidos entre sí por un puente de carbono.
10. 7).- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª - 6ª, caracterizado por el hecho de emplear como adición 4.4'-dioxi-bifenil-dimetilmetano.
15. 8).- Procedimiento para la preparación de una materia prima para laca.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de diez y ocho páginas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

20. Madrid, a 7 de Agosto de 1947.-

CIBA Sociéte Anonyme.-

p.a. JAIME ISERN

D. P.