



100103

Eb. -

MEMORIA DESCRIPTIVA

para una patente de Invención, por veinte años, en España, por:
- Procedimiento para la obtención de resinas alquídicas - a
favor del Dr. Herbert Hoenele; residente en Graz (Steiermark)
- Austria - Schubertstrasse, 35. -

5 El presente invento se refiere a la obtención de resinas
alquídicas modificadas partiendo de ácidos policarboxílicos
alifáticos de cadena larga como el ácido glutárico, adipínico,
metiladipínico, pimelínico, sebacínico. En estos ácidos están
unidos entre sí dos grupos carbonilo por una cadena de carbo-
nos de por lo menos 3 átomos C. Según el invento se esterifica
un alcohol polivalente, que por lo menos posee 3 grupos hidro-
xilo realmente disponibles, como la glicerina, eritrita, sorbi-
ta o preferentemente la pentaeritrita, di y polipentaeritrita,
10 con un ácido policarboxílico alifático de cadena larga y canti-
dades esencialmente mayores tanto de un ácido resínico natural,



por ejemplo colofonia, como también de un ácido graso oléico se-
cante o semisecante. Por regla general la porción del ácido re-
sínico natural es igual o un poco mayor que la del ácido graso.
Preferentemente se emplean las siguientes cantidades relativas
5 de las sustancias ácidas de partida. Acido resínico natural unos
35 - 45 %, ácido graso unos 30 - 40 % y ácido policarboxílico
alifático unos 10 - 20 % del producto final.

La cantidad relativa adecuada del ácido policarboxílico
no solo depende de su naturaleza (peso molecular, valencia)
10 sino también de la naturaleza, valencia del alcohol polivalente.
Su porción no debe sobrepasar ciertos límites, pues de lo con-
trario la mezcla reaccionante, cuando el ester se aproxima
a la neutralidad, se gelatiniza. Si por ejemplo se usa glicerina,
la suma molar del ácido resínico y del ácido graso, presupo-
15 niendo que estos sean monovalentes, debe ser por lo menos 0,5
por grupo carboxílico de la combinación polivalente. Esta can-
tidad mínima se duplica, sin embargo, cuando se emplea penta-
eritrita o especialmente, pentaeritrita industrial. Por regla
general se prefiere un exceso sobre esta cantidad mínima de has-
20 ta 1,5 de la misma, aunque naturalmente pueden también emplear-
se cantidades mayores. Se emplea preferentemente la pentaeritri-
ta a causa de su valencia elevada. Las hexitas, como manita,
sorbita y similares se comportan de modo análogo a la pentaerit-
trita siempre que poseen 6 grupos hidroxilo. En ciertas circuns-
25 tancias la cantidad relativa del ácido policarboxílico alifático
depende también de la naturaleza de los ácidos resínicos o
grasos que pueden componerse parcialmente de ácidos polivalentes,
ya sea que desde el principio estén presentes como tales, ya
sea que se formen en el decurso de la obtención de la resina
30 alquídica, lo que ocurre por ejemplo en el empleo simultáneo



de colofonia polimerizada, copal de Manila o del Congo, ácido linolénico, elesteárico o ricinénico.

5 El alcohol polivalente se emplea preferentemente en pequeño exceso (unos 10 a 20 %) sobre la cantidad calculada. Para evitar en la mezcla de reacción la formación de porciones gelatinosas insolubles, se requiere en ciertos casos realizar la esterificación del alcohol polivalente primero en ausencia del ácido policarboxílico o en presencia de solo una pequeña cantidad del mismo, y agregar dicho ácido o su resto solo después.

10 Escogiendo debidamente las relaciones cuantitativas se obtiene una resina casi neutra, que es muy viscosa o a la temperatura ordinaria solo ligeramente pegajosa. Para conseguir una adhesión rápida y la limpieza de polvo de la laca, la resina alquídica debe aproximarse preferentemente a un estado límite, en

15 el que se presenta una cierta elasticidad a modo de caucho.

Las resinas alquídicas hasta ahora conocidas o descritas en la literatura obtenidas de ácido policarboxílicos de cadena larga se han recomendado generalmente solo para la combinación con nitrocelulosa. No poseen propiedades secantes al aire o

20 cuando las poseen son solamente solubles en toluol, acetona, alcohol o disolventes análogos a ésteres. Las películas obtenibles de estas últimas permanecen además blandas o pegajosas o deben secarse en horno o estufa.

En contraposición, a esto, las resinas alquídicas según

25 el invento son muy fácilmente solubles en hidrocarburos alifáticos y es muy digno de tenerse en cuenta que esta solubilidad tan excelente nada sufre aún cuando las resinas alquídicas hayan adquirido una estructura a modo de goma y además sus apli-



5 caciones secan después de la incorporación adecuada de secantes, tan elásticas como también extraordinariamente duras y proporcionan películas completamente lisas y brillantes que además poseen una elevada inalterabilidad ante los agentes atmosféricos.

5 El que las nuevas resinas alquídicas posean estas excelentes propiedades que les abren amplísimos campos de aplicaciones, es muy sorprendente, teniendo en cuenta la naturaleza y las cantidades de los materiales de partida modificados que se emplean.

10 En efecto, las resinas alquídicas usuales en el comercio, solubles en bencina y secantes al aire, poseen por regla general una porción de por lo menos 55 % de aceite y en los círculos especializados se considera esta porción tan elevada de aceite como condición imprescindible para obtener tinturas resistentes

15 a los agentes atmosféricos. Además, según la experiencia por la esterificación simultánea de ácidos resínicos naturales en la obtención de resinas alquídicas o bien ya por el empleo simultáneo de una cantidad pequeñísima (por ejemplo 10 %) de un éster resínico natural o de una resina fenólica modificada de

20 una resina natural, se altera en grado extraordinario la inalterabilidad y resistencia a los influjos atmosféricos. Por el contrario, las lacas y esmaltes de las resinas alquídicas según el invento se distinguen por un carácter extraordinariamente uniforme y un brillo elevado y permanente, aún con una porción de pigmento extraordinariamente elevada. Por lo que res-

25 pecta al poder de adherencia, a la dureza final de la película y la resistencia exterior son por lo menos equiparables a las mejores lacas de calidad hechas de otras resinas alquídicas modificadas exclusivamente con aceites. Ofrece además importancia

30 especial, en contraposición también con muchas resinas alquídicas



5. -

cas usuales en el comercio, la absoluta toberabilidad de las nuevas resinas alquídicas con pigmentos básicos, especialmente con blanco de cinc.

5 El procedimiento según el invento tiene elevadísima importancia económica, pues en adelante se podrá emplear como porción principal el barato aceite de tall (aceite negro obtenido en la producción de celulosa de coníferas por el método del sulfato), para la obtención de bases muy valiosas para lacas. Empleando medidas adecuadas, principalmente por destilación fraccionada del aceite de tall a vacío elevado, se obtienen, como es sabido, clases muy claras. Precisamente las fracciones más baratas, las ricas en ácido abietínico (unos 50 - 60 %) son las que mejor se prestan para el presente procedimiento.

10

Ciertamente que ya se ha propuesto esterificar con glicerina y similares el aceite tall antes de emplearlo en la industria de las lacas y también dicho aceite se ha introducido en resinas alquídicas del ácido ftálico. Los grandes defectos de todas estas resinas de aceite tall usuales en el comercio son sin embargo conocidos generalmente en los círculos especializados. Su enorme facilidad de resquebrajamiento las excluye por completo por ejemplo en la aplicación de lacas exteriores. Por el contrario las resinas alquídicas obtenidas según el invento de aceite tall o de sus fracciones ricas en ácido abietínico, se distinguen por la muy buena inalterabilidad exterior de las lacas.

15

20

25

En lugar de colofonia (resina del árbol, resinas de las raíces, etc.), o del ácido abietínico del aceite tall pueden también emplearse, por lo menos en porciones, otras resinas naturales ácidas solubles o hechas solubles, como copal de Manila, copal Congo fundido, pulverizado o mastizado. Los ácidos

30



grasos de aceites secantes o semiseccantes o del aceite tall pueden en caso necesario reemplazarse por los mismos aceites observando ciertas medidas, como la reesterificación precedente con polialcoholes. El empleo simultáneo de aceites energíamente secantes como aceite chino de madera, se recomienda principalmente cuando el aceite tall (o sus fracciones ricas en ácido abietínico) forman la parte principal. En lugar de los indicadores ácidos dicarboxílicos de cadena larga, químicamente bien definidos, pueden también emplearse las combinaciones de adición del anhídrido del ácido maleínico, o sustancias análogas con ácidos grasos más elevados dotados de enlaces dobles conjugados, como el ácido ricinénico o eleosteárico, o con los correspondientes aceites. Al elegir las relaciones cuantitativas de los materiales de partida destinados a la obtención de las resinas alquídicas, debe tenerse en cuenta la porción de ácido graso eléico que está unido al anhídrido del ácido maleínico y restarla.

Las nuevas resinas alquídicas pueden también reunirse por simple mezcla con otras sustancias básicas para lacas, como resinas alquídicas, especialmente cuando estas son solubles en hidrocarburos de petróleo, con aceites brutos o polimerizados secantes. Debe llamarse finalmente la atención sobre el elevado poder de adhesión de las nuevas resinas. Todas sus propiedades especialmente su elasticidad, aunque se sometan durante largo tiempo a temperatura elevada, resultan muy convenientes no solo para la obtención de lacas y esmaltes, etc., secantes al aire, sino también para lacas secantes a la estufa industriales, y estampables (esmaltes), lacas aisladoras de la electricidad, etc., como también como pegamentos y medios de trabazón para otros fines, por ejemplo para la fabricación de papeles de esmeril resistentes al agua y aplicaciones similares.



Ejemplo 1.

100 partes de ácido abietínico destilado, en forma de papilla (producto de cola del aceite tall) con un contenido de 40 % de ácidos grasos se esterifican con 24 partes de pentaeritrita y 20 partes de ácido adipínico agitando enérgicamente hasta que la resina alquídica formada presente un índice de acidez de unos 10. Es de naturaleza pegajosa a modo de goma, pero después aún con bencina o gasolina proporciona disoluciones relativamente fluidas y por consiguiente esparcibles y extensibles de modo perfecto. Gracias al bajo índice de acidez fácilmente asequible y a la claridad del producto constituye entre otras cosas una base muy adecuada para esmaltes conteniendo blanco de cinc.

En la obtención de la resina alquídica es conveniente calentar primero el aceite tall con la pentaeritrita únicamente y solo después esterificar finalmente con el ácido adipínico el éster parcial formado.

Ejemplo 2.

100 partes de aceite chino de madera se hacen reaccionar con 20 partes de anhídrido del ácido maleínico a 150 - 200°. A continuación se agregan 120 partes de colofonia, 60 partes de aceite de linaza, 20 partes de pentaeritrita y 10 partes de glicerina y se calienta a 240 - 260° hasta que el índice de acidez del producto de la reacción haya descendido a unos 15.

La resina tiene propiedades análogas a la obtenida según el ejemplo 1 y puede emplearse de modo equivalente.

8. =



N o t a.

La presente patente de Invención, consta de las siguientes reivindicaciones:

- 5 1. - Procedimiento para la obtención de resinas alquídicas, caracterizado porque un polialcohol, que posea por lo menos 3 grupos hidroxilo disponibles, se esterifica con un ácido policarboxílico alifático de cadena larga (por lo menos 10 % del producto final) y con cantidades algo grandes de un ácido resinoso natural y también de un ácido graso oléico secante o semisecante.
- 10 2. - Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque la cantidad del ácido de resina natural es de 35 a 45 %, la del ácido graso de 30 a 40 % y la del ácido policarboxílico alifático de 10 al 20 % del producto final.
- 15 3. - Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 y 2, caracterizado porque junto o en lugar del ácido de resina natural y del ácido graso se emplea aceite tall y precisamente con preferencia aceite tall destilado y/o las porciones de cola de la destilación de dicho aceite ricas en ácido abietínico.
- 20 4. - Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 3, caracterizado porque como ácido policarboxílico alifático se emplea una combinación de adición del anhídrido del ácido maleínico (o de sustancias análogas) con ácidos grasos más elevados o con aceites dotados de enlaces dobles conjugados.
- 25 5. - Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 4, caracterizado porque los ácidos grasos se reemplazan total o parcialmente por correspondientes aceites secantes o semise-
cantes.
6. - Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 5, caracterizado porque al emplear aceite tall se elaboran



conjuntamente aceites enérgicamente secantes, especialmente aceite de madera.

5 7. - Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 6, caracterizado porque el ácido policarboxílico se incorpora, por lo menos en parte a la mezcla de reacción solo en una fase posterior del proceso de esterificación.

10 8. - Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 7, caracterizado por el empleo de un pequeño exceso (preferentemente de 10 a 20 %) del polialcohol y por realizar la esterificación hasta que se obtenga un éster con índice de acidez inferior a 15.

8. - Procedimiento para la obtención de resinas alquídicas. -

15 Según se describe y reivindica en esta memoria descriptiva.

que consta de nueve hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 12 de enero de 1951. -