

208579

208579



MEMORIA DESCRIPTIVA
DE UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA, A
FAVOR DE UNION CHIMIQUE BELGE S.A., DE NACIONALIDAD BELGA,
RESIDENTE EN BELGICA, DROGENBOSCH.

sobre:

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE RESINAS ALKIDAS QUE CONTIENEN ORGANO-POLISILOXANOS".



La idea a que se refiere la presente solicitud es totalmente nueva, tanto en España como en el extranjero, no habiendo sido explotada ni conocida con anterioridad a la fecha de la prioridad que se reivindica.

- 5.- Las resinas a base de órganos-polisiloxanos, conocidas por su resistencia al calor, sus propiedades dieléctricas, su acción hidrófoba, y su resistencia contra muchos agentes químicos, poseen, no obstante, ciertos inconvenientes. Entre los mismos, es necesario citar el hecho
- 10.- de que el endurecimiento, obtenido por la polimerización final de los organo-polisiloxanos, exige temperaturas relativamente elevadas, del orden de 250º C. Por otro lado, las resinas alquídicas, obtenidas por condensación de polialcoholes y de ácidos policarboxílicos, que pueden ser endurecidas a temperaturas más bajas, que se sitúan a alrededor
- 15.- de 130 a 150º C, no pueden soportar de forma continua temperaturas superiores a alrededor de 200º C, sin amarillear y descomponerse. La idea de utilizar barnices que contengan mezclas de resinas organo-polisiloxánicas y resinas alquídicas, no permite paliar los inconvenientes inherentes a cada una de estas resinas, haciéndose opacos los barnices
- 20.- al secarse y no siendo miscibles en ausencia de disolventes.

- La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de resinas para barnices que posean al mismo tiempo las principales ventajas de las resinas alquídicas y de las resinas de organo-polisiloxanos. La misma se caracteriza por el hecho de que un polialcohol, eventualmente monosustituido por un radical de ácido graso,
- 25.- es condensado con uno o varios ácidos, bi o trifuncionales y con uno o varios ácidos policarboxílicos o con sus
- 30.-



anhídridos.

- La combinación de las operaciones es indiferente. Se puede, por ejemplo, hacer reaccionar en un primer momento los derivados organo-silícicos con un exceso de sustancias de función polialcohólica; en un segundo momento, el producto obtenido en el primero es hecho reaccionar con los compuestos de función policarboxílica. El mismo resultado puede, por otro lado, ser obtenido por reacción entre las sustancias de función polialcohólica y los compuestos de función carboxílica en el primer momento, suponiendo el segundo momento la reacción entre el producto del primero y los derivados organo-silícicos. En todos los casos, la cantidad de las materias empleadas es calculada de forma que se obtenga un producto exento de polialcoholes.

- Las resinas obtenidas por este procedimiento puede ser endurecidas a temperaturas más bajas que las resinas de organo-polisiloxanos, y, por otra parte, soportan, sin amarillear en forma considerable, temperaturas más elevadas que las resinas alquídicas.

- Las nuevas resinas pueden ser copolimerizadas con resinas organo-polisiloxánicas del tipo corriente, lo que permite hacer variar el tanto por ciento de silicio en las resinas alquídicas que contienen organo-polisiloxanos en unos límites muy extensos.

- Como polialcohol utilizable en el procedimiento de la presente invención, es necesario citar en primer lugar la glicerina, pero otros polialcoholes, tales como la penta-eritrita, convienen igualmente. Uno de los grupos hidroxilos del polialcohol puede ser remplazado por el radical de un ácido graso, lo que permite utilizar monoglicéridos, solos o mezclados con polialcoholes.

Los compuestos organo-silícicos utilizados en



este procedimiento son derivados bi o trifuncionales, es decir, silanos que llevan sobre dos o tres valencias del silicio átomos de un halógeno o de grupos axialcoholo o oxialilo, tales como el difenildiclorosilano, el dietildiclorosilano, el metilfenildiclorosilano, el dietildietoxilano, el feniltriclorosilano, el etiltriclorosilano, el feniltrietoxiano, el metiltrietoxilano y el etiltrietoxilano. Las mezclas de derivados de silanos de este género convienen igualmente.

Entre los ácidos polizarboxílicos, conviene tener presente especialmente los ácidos ftálico y maléico y sus anhídridos, así como el ácido sebácico y subérico o las mezclas de estos compuestos.

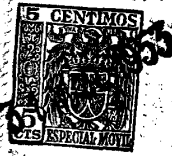
La elección y las proporciones relativas de las materias de partida, dependen de las propiedades que se desee dar a los productos terminados. Así, la resistencia al calor y al amarilleamiento y la acción hidrófoba aumentan con el tanto por ciento de compuestos orgánicos-silícicos. Por otro lado, los barnices preparados por medio de silanos trifuncionales son en general más viscosos que los preparados por medio de silanos bifuncionales. La naturaleza de los ácidos policarboxílicos utilizados modifica igualmente la estructura de las resinas. El anhídrido ftálico, por ejemplo, permite obtener barnices de alta viscosidad, mientras que el anhídrido maléico tiene tendencia a dar barnices duros y más bien frágiles.

El rendimiento de preparación de estas resinas es muy elevado y sobrepasa a menudo el 90 por ciento.

Ejemplo 19.— En una probeta de tres litros de cuatro tubos, provista de un agitador, de un termómetro, de un refrigerador de reflujo que permita separar el agua contenida en los vapores de las mezclas azeotrópicas, de una ampolla espita y de un tubo de traída de



- gas, se introducen 270 grm. de monoglicerido de aceite de soja, 276 grs. de glicerina y 250 cm³ de tolueno. Se expulsa el aire contenido en el aparato por medio de una corriente de nitrógeno o de anhídrido carbónico.
- 5.- Se añade en seguida gota a gota una mezcla de 388 grs. de feniltriclorosilano disuelto en 250³ cm³ de tolueno y se comienza a calentar ligeramente a reflojo para expulsar el ácido clorhídrico desprendido, y luego se destila una parte del tolueno, alrededor de 250 cm³, hasta el momento en que el destilado es neutro al azul de bromotimol. Después de un enfriamiento, se añade 370 grs de anhídrido ftálico y 250 cm³ de tolueno y se vuelve a empezar el calentamiento de la mezcla en una corriente de gas inerte. La
- 10.- masa se clarifica hacia los 180º C. Se la mantiene a esta temperatura durante 4 horas, tiempo durante el cual se destila el tolueno y el agua formada por la reacción de condensación. El producto que queda en la probeta constituye la resina buscada. Esta acusa el índice de ácido de 10 deseable para este género de resinas.
- 15.- Por disolución en 1, 5 partes de peso de tolueno, se obtiene un barniz poco coloreado, que se endurece por calentamiento a 160º C. durante hora y media.
- 20.- La capa de barniz obtenida no se raya con la uña y posee una dureza König del orden de 300. Resiste perfectamente los rayos ultravioleta y la acción del
- 25.- frío.
- 30.- Es perfectamente compatible con el bronce y el aluminio. Calentada a 250º C. la película amarillea ligeramente. El amarilleamiento no se acentúa después de 60 horas de calentamiento a esta temperatura. La resina resiste, pues, el efecto del calor, pudiendo ser



endurecida a una temperatura más baja que las resinas de órgano-polisiloxanos.

En las mismas condiciones, se puede preparar resinas utilizando las cantidades siguientes de materias

- 5.- de partida: 276 grs. de glicerina, 270 grs. de monoglicerina de aceite de lino, 212 grs. de feniltriclorosilano, y 444 grs. de anhídrido ftálico. El barniz que contiene el 40 por ciento de resinas es secado al aire después de 4 horas, no se raya con la uña después de un calentamiento de 200° C durante una hora.
- 10.-

- Ejemplo 2. En un aparato semejante al del ensayo precedente, pero de la capacidad de un litro, se mezclan 45 grs. de monoglicerido de aceite de soja, 40 grs. de glicerina y 50 cm³ de tolueno. Operando como en el ejemplo 1, se añade sucesivamente 65 grs. de feniltricloroxilano diluido en 50 cm³ de tolueno, y posteriormente 46 grs. de anhídrido ftálico y 10 grs. de anhídrido maléico disueltos en 50 cm³ de tolueno. Se obtiene una resina cuyo índice de ácido es igual a 10 y que, puesta en solución al 50%, representa un barniz un poco más coloreado que el del ejemplo 1, viscoso, que seca a las 4 horas al aire libre y se endurece en una hora por calentamiento a 160° C.
- 15.-
- 20.-

- Ejemplo 3. En el aparato del ejemplo 2 se introducen 45 grs. de monoglicerido de aceite de soja, 46 grs. de glicerina, 72 grs. de feniltrietoxilano y 100 cm³ de xileno.
- 25.-

- Después de la condensación, se añade 62 grs. de anhídrido ftálico disuelto en 50 cm³ de xileno. La resina, que acusa un índice de ácido igual a 16, forma después de puesta en solución al 40%, un barniz poco coloreado y viscoso, que se endurece en dos horas a la temperatura de 160° C. y que da después de calentado a 250° C duran-
- 30.-



te una hora, capas ligeramente oscuras,

- Ejemplo 4º. Se introducen en el aparato del ejemplo 1, 270 grs. de monoglicerina de aceite de soja, 276 grs de glicerina y 250 cm³ de tolueno. Se agita vigorosamente
- 5.- y se deja colar una mezcla lentamente de 336 grs de difenildiclorosilano, 270 grs. de feniltriclorosilano y 250 cm³ de tolueno. Después de eliminación del ácido clorhídrico, se añaden 333 grs de anhídrido ftálico y 200 cm³ de tolueno. Se calienta durante 5 horas a 180-185º C. y se
- 10.- obtiene una resina muy viscosa y poco coloreada, que posee un índice de ácido igual a 10. En solución al 50% en un "white spirit", representa un barniz de secado lento a la temperatura ordinaria aglutinante todavía después de cuatro horas, pero que da capas duras por un calentamiento
- 15.- a 160º C. durante dos horas y que resiste bien un calentamiento prolongado a 250º C.

- Ejemplo 5º. Se hace reaccionar en las condiciones del ejemplo precedente una mezcla de 276 grs. de glicerina y 270 grs. de monoblicerido de aceite de soja en
- 20.- 250 cm³ de xileno, 301 grs. de etiltriclorosilano en 250 cm³ de tolueno y, finalmente, 333 grs de anhídrido ftálico. La resina obtenida es poco coloreada y muy viscosa, de un índice de ácido igual a 17. Una solución al 40% de esta resina en tolueno forma un barniz de una viscosidad de
- 25.- 1000 cP a 202 C, que seca lentamente al aire libre y queda después de dos horas de calentamiento a 160º C. capas delicadas que amarillean ligeramente si se las mantiene largo tiempo a la temperatura de 250º C.

- Ejemplo 6º. En el aparato del ejemplo 2, se
- 30.- mezclan 90 grs. de monoglicerida 68 grs. de ~~aceite de~~ ~~19-~~ no, 48 grs. de glicerina y 50 cm³ de tolueno, posterior-



mente 68 grs. de etiltriclorosilano y 88 grs. de fenil-
 triclorosilano disuelto en 100 cm³ de tolueno y finalmen-
 te 93 grs. de anhídrido ftálico. Operando en las condicio-
 nes de trabajo descritas anteriormente se obtiene una re-
 sina que, disuelta en 60 % de tolueno, forma un barniz
 secante después de 20 minutos de calentamiento a 200° C.

5.- Se obtienen resultados casi idénticos utili-
 zando las cantidades siguientes de materia de partida:

10.- 46 grs. de glicerina, 90 grs. de monoglicerido de aceite
 de lino, 54 grs. de etiltriclorosilano, 71 grs de feniltri-
 clorosilano y 47 grs de anhídrido ftálico.

Ejemplo 72. Se prepara como se indica más
 arriba una resina a partir de 23 grs de glicerina, 90 grs
 15.- de monoglicerido de lino, 60 grs. de metilfenildiclorosi-
 lano y 46 grs. de anhídrido ftálico y 150 cm³ de "white spi-
 rit". La resina, puesta en solución al 50% da un barniz que
 seca difícilmente a la temperatura ambiente.

Ejemplo 82. A partir de 31 grs. de glicerina,
 20.- 30 grs. de metiltrietoxilano, 33 grs. de ácido sebácico y
 13 grs. de anhídrido ftálico se obtiene en las condiciones
 descritas anteriormente una resina que es soluble en el
 alcohol etílico y las mezclas del mismo con el benceno, el
 tolueno y el xileno, pero que es insoluble en los hidro-
 25.- carburos solos. Las capas de barniz son endurecidas después
 de un calentamiento a 250° C. durante 30 minutos.

Ejemplo 92 En el aparato del ejemplo 2, se mez-
 clan encaliente 29 grs. de penta-eritrita, 89 grs. de
 aceite de lino y 25 cm³ de xilol. Después de cuatro horas
 30.- el productos se hace homogéneo. Se purga el aire contenido
 en la probeta y se introducen 25 grs. de feniltrichorosila-
 no y 50 cm³ de xilol y se vuelve a calentar en una corrien-
 te de nitrógeno hasta el momento en que 15 cm³ de xilol
 ha sido destilados. Al enfriarlo, el producto se enturbia
 hacia 120-130° C. Se añade entonces 30 grs de anhídrido



ftálico y se lleva la temperatura a 170-180° C.

- 5.- Después de tres horas, la masa se hace homogénea. Después de enfriamiento, es puesta la misma en solución al 50% en xileno. El barniz así formado da películas brillantes y lisas, que se endurecen en una hora por calentamiento a 160° C, pero que amarillean muy fuertemente después de algunas horas a 250° C.

- 10.- Ejemplo 10. En el aparato del ejemplo 2, se introducen 46 grs de glicerina, 45 grs. de monoglicerido de soja y 50 cm³ de tolueno. Se añade enseguida 60 grs. de anhídrido ftálico puro y se calienta a 170-200° C. Hay desprendimiento de agua que se vuelve a encontrar en cantidad aproximadamente teórica y destilación de una cierta cantidad de tolueno. La operación dura unas 3 horas. Se deja enfriar a unos 80° C y se añade lentamente 31,4 grs de dietildiclorosilano y 32,7 de trietilclorosilano y 50 cm³ de tolueno y se calienta a reflujo durante dos horas.

- 15.- La temperatura del líquido se acerca a 120° C. Hay formación de ácido clorhídrico y el producto se espesa ligeramente. Se obtiene así 170 grs de resina cuya solución toluénica al 50% forma un barniz amarillo-oscuro. En endurecimiento de las capas se hace por calentamiento a 200° C. durante dos horas.

- 20.- Ejemplo 11. En un aparato semejante al del ejemplo 2, se mezclan 40 grs. de resina según el ejemplo 1, 60 cm³ de tolueno y 25 grs. de resina metilfenilpolisiloxánica en solución toluénica al 65%. Se calienta a reflujo durante 16 horas hasta que la mezcla se haya quedado límpida. Disuelta en tolueno, el producto obtenido forma un barniz límpido que da películas duras y brillantes que no se rayan con las uñas después de un calentamiento a 200° C. de una duración de una hora. El endurecimiento de este barniz es más



rápido que el del preparado con ayuda de la resina metil-fenil-polisiloxánica empleada en este ejemplo.

5.- Las ventajas de esta invención se deducen de cuanto va dicho, y conviene tener presente que en la misma cabe introducir modificaciones de forma y detalle que no se salen de su esencia, la cual se reivindica en la siguiente

NOTA

10.- En resumen, la presente patente de invención, recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

1a.- Procedimiento de preparación de resinas alkidas que contienen órgano-polisiloxanos, caracterizado porque un polialcohol, eventualmente monosustituido por un radical de ácidos graso, es condensado con uno o varios silanos bi o trifuncionales y con uno o varios ácidos policarboxílicos con sus anhídridos.

2a.- Procedimiento, según la anterior reivindicación, caracterizado porque se hacen reaccionar en un primer momento los derivados órgano-silícicos con un exceso de sustancias de función polialcohólica y en un segundo momento el producto obtenido en el primero es hecho reaccionar con los compuestos de función policarboxílica, siendo calculada la cantidad de las materias empleadas de forma que se obtenga un producto exento de polialcoholes.

3a.- Procedimiento, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque se hacen reaccionar en un primer momento las sustancias de función polialcohólica y los compuestos de función policarboxílica y en un segundo momento el producto obtenido en el primero es hecho reaccionar con los derivados órgano-silícicos, estando calculada la cantidad de las materias empleadas de forma que se obtenga un producto exento de polialcoholes.



MAR 1953

4a.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se utilizan polialcoholes tales como la glicerina, y la penta-eritrita.

5.- 5a.- Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se utilizan silanos bi y trifuncionales, tales como el difenildiclorosilano, el dietildiclorosilano, el metilfenildiclorosilano, el dietildietoxilano, el feniltriclorosilano, el etiltriclorosilano, el feniltrietixilano, el metiltrietoxilano
10.- y el etiltrietoxilano.

15.- 6a.- Procedimiento, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque se emplean ácidos policarboxílicos y sus anhídridos, tales como el ácido maléico, el ácido ftálico, el ácido sebácico, el anhídrido maléico y el anhídrido ftálico.

20.- 7a.- Procedimiento, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque se calienta a reflujo en presencia de un disolvente una resina obtenida en la forma anteriormente reivindicada con una resina órgano-polisiloxánica preparada según los procedimientos apropiados para ello.

8a.- PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE RESINAS ALKIDAS QUE CONTIENEN ORGANO-POLISILOXANOS"

25.- Según se describe en la presente memoria que consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid a 31 MAR 1953