

256029



26 FEB

256029

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a

la solicitud de

una PATENTE de INVENCION por VEINTE ANOS en ESPAÑA,  
a favor de E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, Enti-  
dad norteamericana, domiciliada en WILMINGTON 98,  
Delaware (EE.UU.)

por

"PROCESO PARA OBTENER UNA COMPOSICION DE SECADO AL AIRE  
FORMADORA DE PELICULA"

INVENTOR: Carol Kazuo Ikeda.

PRIORIDAD: Sol. Pat. norteamericana Ser. 798.602, del  
11 de marzo de 1959.

(MVe)

256029



Esta invención se relaciona con composiciones orgánicas para la formación de películas y más particularmente con composiciones líquidas para revestimientos que emplean como material esencial formador de la película una mezcla de compuestos que contienen grupos acetales 2-vinil-1,3-cíclicos de una clase que se describirá con mayor detalle más adelante.

Las mezclas formadoras de películas basadas en compuestos que contienen grupos acetales 2-vinil-1,3-cíclicos, a los que antes se hace referencia, son particularmente valiosos porque proporcionan una nueva clase de composiciones adecuadas para la formación de compuestos revestidores de secado al aire. Muchas de tales composiciones son líquidas, permitiendo así la preparación de compuestos revestidores sin disolventes. Es ésta una propiedad particularmente deseable, ya que permite la aplicación de un espeso revestimiento protector en una aplicación. En otras palabras, puede obtenerse un mayor espesor de película con una sola aplicación en comparación con el obtenible con las ordinarias composiciones revestidoras que contienen cantidades relativamente grandes de disolvente. Este último tipo de composiciones requiere normalmente la aplicación de múltiples capas para constituir un adecuado espesor de película.

He descubierto que las mezclas de: (1) por lo menos un compuesto que contenga un solo radical acetal 2-vinil cíclico, (2) por lo menos un compuesto que contenga dos o más de tales radicales y (3) un compuesto secador metálico, proporcionan útiles y valiosas composiciones formadoras de películas que secan al aire. Por secado al aire se quiere indicar su conversión, en presencia de oxígeno (como el contenido en el aire), a una condición insoluble, es decir en la que la sustancia convertida o curada es insoluble en un líquido, o no ablandada materialmente por él, que es disolvente del material no convertido.

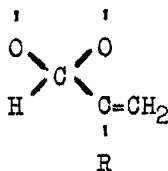
256029



5 Los análisis con técnicas químicas y de absorción infrarroja indican que esta propiedad se produce como resultado de un nuevo y único mecanismo en el que es absorbido oxígeno, aparecen progresivamente estructuras estéricas e hidroxilas acrílicas y desaparecen progresivamente la estructura acetal cíclica y la insaturación vinila al avanzar la insolubilización.

10 El secado al aire puede producirse a un ritmo aceptable a temperaturas atmosféricas normales superiores a unos 40°F, a temperaturas ambiente ordinarias y a temperaturas de secamiento forzado o de cocción de unos 100 a 400°F. Ordinariamente, cuanto mayor sea la temperatura más rápida será la velocidad de secado.

15 La característica común a ambas clases de compuestos acetales vinilos cíclicos usados en las mezclas de esta invención es la presencia de la estructura acetal 2-vinil-1,3-cíclica en la molécula. Esta estructura está representada por



20 en la que las restantes valencias del oxígeno están empleadas, en una estructura cíclica, con átomos de carbono separados y en la que R es un radical monovalente escogido entre la clase consistente en hidrógeno, alquilo, alquenoilo, arilo, cloro, flúor, bromo, ciano, aciloxi, cloroalquilo, fluoroalquilo, cianoalquilo, alcoxi, ariloxi  
25 y carbalcoxi.

30 Aunque algunos de los compuestos acetales vinilos cíclicos antes enumerados son líquidos a la temperatura ambiente y por consiguiente totalmente adaptables a la preparación de composiciones recubridoras líquidas, algunos son de consistencia gomosa o de elevada viscosidad y otros son sólidos, incluso cristalinos, y no son se-

256029



5

10

15

20

25

30

paradamente adaptables a composiciones líquidas industrialmente prácticas. Los compuestos monofuncionales, es decir aquéllos que contienen un solo radical acetal vinilo cíclico por molécula, cuando se usan separadamente no producen ordinariamente revestimientos insolubles tras su exposición al aire en forma industrialmente práctica. Algunos de los compuestos polifuncionales, es decir aquéllos que contienen dos o más radicales acetales vinilos cíclicos por molécula, son sólidos o cristalinos y, aunque secan al aire en un sentido técnico, separadamente no producen suaves y continuos revestimientos prácticos aunque se apliquen en forma de soluciones en disolventes orgánicos volátiles, Sin embargo, los compuestos mono y polifuncionales son generalmente mezclables o solubles entre sí, de donde se deduce que una o más de las desventajas de un miembro individual de una clase pueden vencerse usando éste en mezcla con un miembro de la otra clase, con lo que, mediante la adición de un secador, se produce una composición de secado al aire que proporciona suaves y continuos revestimientos. Una ventaja del principio de esta invención, además de la de proporcionar nuevas y útiles composiciones, es la de abrir todo un nuevo campo en el que pueden obtenerse específicas propiedades deseables en un tipo determinado de revestimiento mediante aplicación de la amplitud de formulaciones inherentes al concepto inventivo. Así, pueden conseguirse y/o ajustarse varias características a un nivel deseable mediante el simple empleo en la mezcla de uno o más miembros de cada clase en proporciones exigidas por un sencillo experimento de mezclado. Tales características incluyen la velocidad de secado, dureza, flexibilidad, adherencia, viscosidad, propiedades de aplicación y costo.

En cuanto a proporciones, generalmente entran en los valores de 0,5 a 90% de compuesto monofuncional por (complementariamente) un 99,5 a un 10% de compuesto polifuncional, basado en el peso

256029



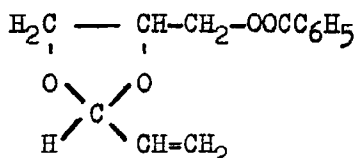
25 FEB

total de las dos clases. Sin embargo, resultará evidente por la naturaleza de los miembros individuales de cada clase, estudiada con mayor detalle más adelante, que en algunos casos aquellos valores superan los límites de solubilidad de ciertas combinaciones específicas. En tales casos, es evidentemente preferible limitar las proporciones a aquéllas en que existe una mezcla o solución homogéneas a la temperatura ambiente o puede obtenerse mediante adición de una cantidad permisible de un disolvente común. En muchos casos, los efectos beneficiosos de los compuestos mono y polifuncionales sobre la mezcla empiezan a mostrarse profundamente al nivel del 10% o próximo a él, de manera que unas proporciones preferibles son las de un 10 a un 90% de compuesto monofuncional por (complementariamente) un 90 a un 10% de compuesto polifuncional, basado en el peso total de las dos clases.

COMPUESTOS MONOFUNCIONALES

Las siguientes clases de compuestos acetales 2-vinil-1, 3-cíclicos ilustran aquéllos que contienen un solo radical acetal 2-vinil cíclico por molécula, requeridos en esta invención.

1. Esteres de dioxolanos 2-vinilo hidroxí-sustituídos, dioxanos, dioxepanos, dioxocanos, dioxonanos o dioxecanos, tales como



que es benzoato de (2-vinil-1,3-dioxolan-4-il)-metilo. Undecilenato de (2-vinil-1,3-dioxolan-4-il)-4'-butilo. Ftalato de metil(2-vinil-1,3-dioxolan-4-il)-4'-butilo. Sebacato de metil(2-isopropenil-5-etil-1,3-dioxan-5-il)-metilo. Octoato de (2-vinil-1,3-dioxepan-5-il)-4'-butilo. Diacetato de 5,5-bis(hidroximetil)-2-vinil-1,3-dioxano. Bis(2-cloro-4-etil benzoato) de 5,5-bis(hidroximetil)-2-

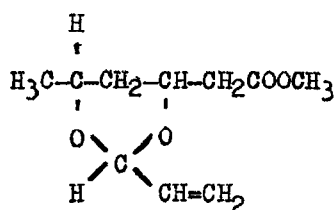


256029

vinil-1,3-dioxano.

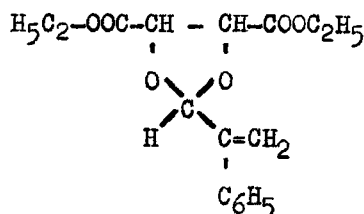
2. Esteres de dioxolanos 2-vinilo carboxi-sustituídos, dioxanos, dioxepanos, dioxocanos, dioxonanos o dioxecanos, tales como

5



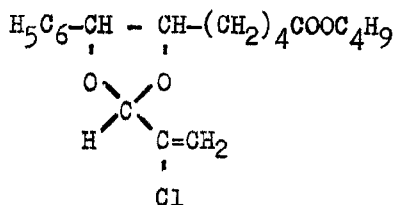
que es metil(2-vinil-4-metil-1,3-dioxan-6il) acetato.

10



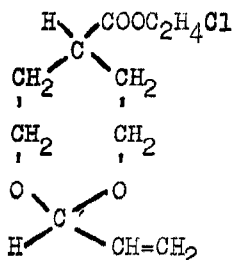
que es 4,5-bis carbetoxi-2-alfafenilvinil-1,3-dioxolano.

15



que es omega-butyl(4-fenil-2-alfaclorovinil-1,3-dioxolan-5-ilo) butirato.

20

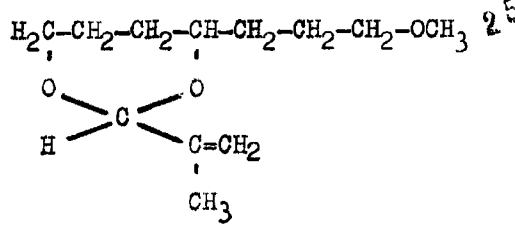


25

que es carboxilato de beta-cloroetil(2-vinil-1,3-dioxocan-5-ilo).

3. Eteres de 2-vinil dioxolanos hidroxi-sustituídos, dioxanos, dioxepanos, dioxocanos, dioxonanos o dioxecanos, tales como

256029



5 que es 4-(omegametoxipropil)-2-isopropenil-1,3-dioxepano. 2[4'-(2"-vinil-1",3"-dioxolan-4"-il)-butoxi]-tetrahidropirano. 4-(2'vinil-1',3'-dioxolan-4'-il)-butil betacianoetil éter. 4-(2'vinil-1',3'dioxolan-4'-il)-butil tetrafluoroetil éter. 4-(aliloximetil)-2-alfaetoxivinil-1,3-dioxolano. 4-(2'-vinil-1',3'-dioxolan-4'-il)-butil octil

10 éter. 4-(2'-vinil-1',3'-dioxolan-4'-il)-butil fenil éter.

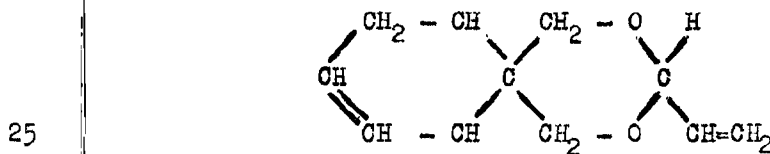
4. 2-vinil dioxolanos hidrocarburo-sustituídos, dioxanos, dioxepanos, dioxocanos, dioxonanos o dioxecanos, tales como



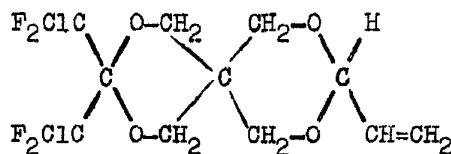
que es 4-fenil-2-isopropenil-1,3-dioxolano. 5-vinil-5-metil-2-alfacianoetilvinil-1,3-dioxano. 4-fenil-5-butyl-2-alfaetoxivinil-1,3-dioxolano. 5-butyl-2-vinil-1,3-dioxepano. 4,4,6-trimetil-2-vinil-1,3-dioxano. 4-omegabutenil-2-isopropenil-1,3-dioxolano.

20

5. 2-vinil dioxolanos conteniendo espiro-carbono, dioxanos, dioxepanos, dioxocanos, dioxonanos o dioxecanos, tales como



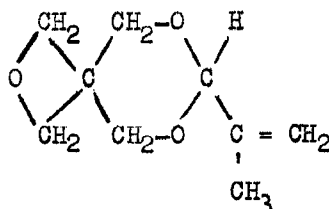
que es espiro(3-vinil-2,4-dioxano-6,6'-cicloex-2'eno).



256029

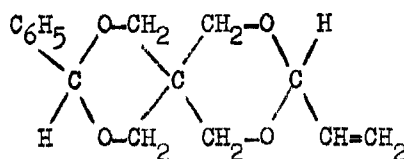


que es 3-vinil-9,9-bis(difluoroclorometil)espirobi(metadioxano).



5

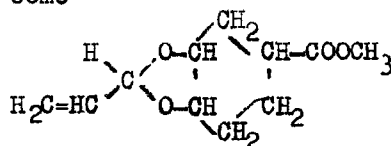
que es espiro (3-isopropenil-2,4-dioxano-6,1'-oxetano).



10

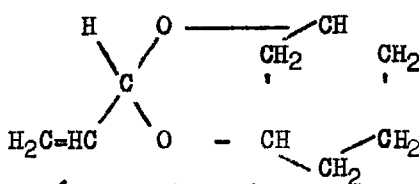
que es 3-vinil-9-fenil-espirobi(metadioxano).

6. Compuestos de anillos fundidos, uno de cuyos anillos es un 2-vinil dioxolano, dioxano, dioxepano, dioxocano, dioxonano o dioxecano, tales como



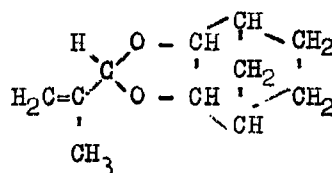
15

que es el acroleín acetal del carboxilato de metil-3,4-dihidroxi cicloexano.



20

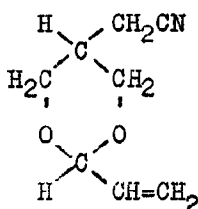
que es el acroleín acetal de 1,3-dihidroxicicloexano.



25

que es el metacroleín acetal del 2,3-dihidroxibiciclo-(2.2.1)-eptano.

7. 2-vinil dioxolanos diversamente sustituidos, dioxanos, dioxepenos, dioxocanos, dioxonanos, o dioxecanos, tales como



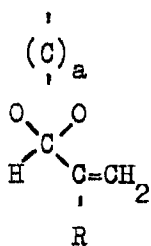
30

256029



que es el 5-cianometil-2-vinil-1,3-dioxano. 5-etil-5-nitro-2-vinil-1,3-dioxano. 5,5-bis(hidroximetil)-2-isopropenil-1,3-dioxano. 5-clorometil-2-alfacianovinil-1,3-dioxano.

Una clase preferente de compuesto acetal 2-vinil cíclico monofuncional para uso en esta invención se halla representado por la fórmula estructural



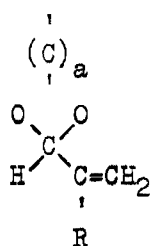
en la que  $(C)_a$  representa átomos de carbono en el anillo, siendo "a" un entero con un valor mínimo de 2, hallándose empleadas todas las valencias de dichos átomos de carbono con radicales monovalentes de la clase consistente en hidrógeno, alquilo, arilo, alcarilo, aralquilo, cloroalquilo, fluoroalquilo, alcoxialquilo, ciano, cloroalcoxialquilo, fluoroalcoxialquilo, cianoalcoxialquilo, cianoalquilo, alqueno, cloroalquilo, cloroarilo, fluoroarilo, aciloxi, aciloxialquilo, carbalcoxi y alquilarbalcoxi cuando el valor de "a" es 2, y consistente adicionalmente en flúor, cloro, acilamido y fenilsulfonyl cuando el valor de "a" es superior a 2; y en la que R es un radical monovalente de la clase consistente en hidrógeno, alquilo, alqueno, arilo, cloro, flúor, bromo, ciano, aciloxi, cloroalquilo, fluoroalquilo, cianoalquilo, alcoxi, ariloxi y carbalcoxi.

COMPUESTOS POLIFUNCIONALES

Las siguientes clases de compuestos acetales 2-vinil-1,3-cíclicos ilustran aquéllos que contienen dos o más radicales acetales 2-vinil cíclicos por molécula, requeridos en esta invención.

A. Compuestos que contienen dos o más radicales acetales 2-vinil-1,3-cíclicos, representados por la fórmula estructural

256029



5 en la que  $(C)_a$  representa los átomos de carbono del anillo (es decir, que enlazan los dos átomos de oxígeno), "a" es un entero con un valor mínimo de 2, preferiblemente 2 ó 3, todas las valencias menos una de dichos átomos de carbono (es decir,  $2a-1$  de las valencias) están empleadas con radicales monovalentes de la clase consistente en hidrógeno, alquilo, arilo, alcarilo, aralquilo, cloroalquilo, fluoroalquilo, alcoxialquilo, ciano, cloroalcoxialquilo, fluoroalcoxialquilo, cianoalcoxialquilo, cianoalquilo, alquenilo, cloroarilo y fluoroarilo cuando el valor de "a" es 2, y consistente adicionalmente en flúor, cloro, acilamido y fenilsulfonilo cuando el valor de "a" es superior a 2; y R es un radical monovalente de la clase consistente en hidrógeno, alquilo, alquenilo, arilo, cloro, flúor, bromo, ciano, aciloxi, cloroalquilo, fluoroalquilo, cianoalquilo, alcoxi, ariloxi y carbalcoxi. La única valencia del grupo  $(C)_a$  no empleada en la anterior definición es aquélla a través de la cual el radical cíclico se halla

10

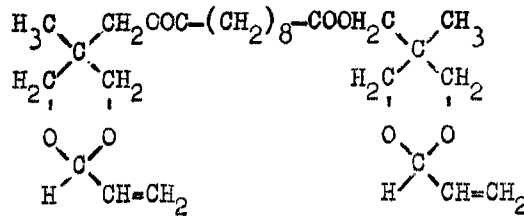
15

20 enlazado por lo menos a otro radical tal, ordinariamente por medio de un radical de conexión polivalente. Estos compuestos y métodos mediante los cuales son preparados se exponen y reivindican en mis solicitudes copendientes con números de serie 737.506 y 737.507, depositadas el 26 de mayo de 1958.

25 En los siguientes apartados 1 a 4 se exponen ejemplos específicos de los compuestos descritos en el anterior párrafo A.

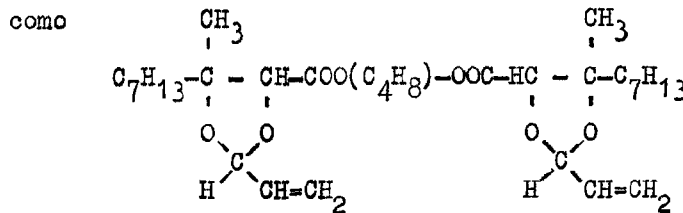
(1) Diésteres y ésteres superiores de dioxolanos hidroxisustituídos, dioxanos, dioxepanos, dioxocanos, dioxonanos o dioxecanos, tales como

256029



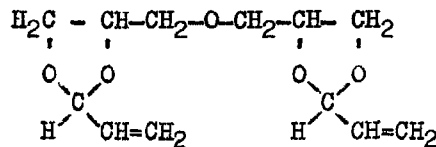
5 que es el diéster de ácido sebácido de 5-hidroxi-metil-5-metil-2-vinil-1,3-dioxano. Diéster de ácido orto-ftálico de 4-(3'-hidroxipropil)-2-vinil-1,3-dioxepano. Diéster ácido itacónico de 4-(4'-hidroxibutil)-2-vinil-1,3-dioxolano. Diéster de ácido fumárico de 4-hidroximetil-2-vinil-1,3-dioxolano.

10 (2) Esteres de 2-vinil dioxolanos carboxi-sustituídos, dioxanos, dioxepanos, dioxocanos, dioxonanos o dioxecanos, tales



15 que es el diéster butanodiol de ácido 5-eptil-5-metil-2-vinil-1,3-dioxolan-4-il carboxílico. Triéster trimetiloetano del ácido 4-beta cianoetoxi-etil-2-vinil-1,3-dioxolan-5-il carboxílico.

20 (3) Eteres de 2-vinil dioxolanos hidroxi-sustituídos, dioxanos, dioxepanos, dioxocanos, dioxonanos o dioxecanos, tales como

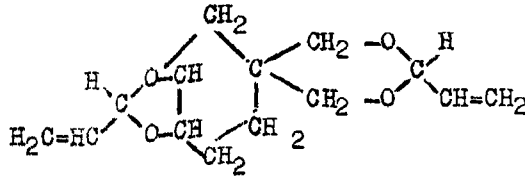


25 que es el diéter de 4-hidroximetil-2-vinil-1,3-dioxolano. Diéter difenilolpropano de 4-hidroximetil-2-vinil-1,3-dioxolano. Diéter dimetilolurea de 4-(3'-hidroxipropil)-2-vinil-1,3-dioxepano.

30 (4) Compuestos varios conteniendo dos o más radicales acetales 2-vinil cíclicos, tales como el 1,2-bis(2'-vinil-1',3'-dioxan-4'-il)etano. El triortoaluminato de 4-hidroximetil-2-vinil-

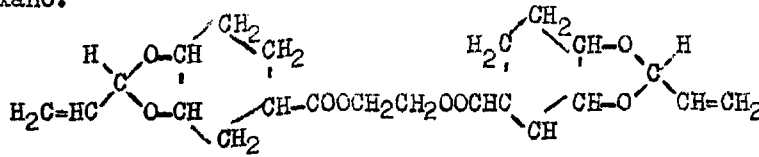


256029



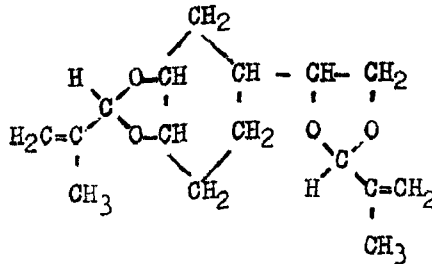
5

que es el bis-acroleín acetal de 1,1-bis(hidroximetil)-3,4-dihidroxi-ciclohexano.



10

que es el etileno glicol diéster del acroleín acetal del ácido 3,4-dihidroxiciclohexano carboxílico.



15

que es el bis-metacroleín acetal del tetrol obtenido mediante hidrolización del dióxido vinil ciclohexeno (es decir, el di-epóxido).

20

D. Acetales cíclicos de acroleín y acroleín R-sustituído de tetracarbohidratos y superiores hidroxisustituídos, es decir azúcares, alcoholes de azúcar e hidrolisatos de almidón solubles; tales como los diacetales y superiores acroleínos de galactosa, sorbitol, manitol y dextrina; por ejemplo 1,2:5,6-di-O-alilideno-D-glucofuranosa y el acetato de 1,2:3,4-di-O-alilideno-D-galactopiranososa.

25

E. Acetales cíclicos de acroleín y acroleín sustituido de oligómeros (polímeros solubles y de bajo peso molecular) de alcoholes vinilos y alilos y derivados de los mismos que contengan cuatro o más grupos hidroxilos por molécula, en los que preferiblemente no se separan más de cuatro átomos de carbono junto a los grupos hidroxilos.

30

256029



5

10

15

Los compuestos mono y polifuncionales requeridos en esta invención pueden prepararse no sólo con las clases específicas de materiales iniciales y mediante los métodos específicos descritos en los ejemplos que seguirán, sino también, por ejemplo mediante la condensación bajo las condiciones generales aquí establecidas de acroleín o un adecuado acroleín alfa-sustituído con otras clases de compuestos que contengan grupos hidroxilos o epoxi (v.gr., oxirano) que sean capaces de acetilización cíclica, conteniendo esos compuestos también otros sustitutivos, si se desea, y poseyendo los otros detalles estructurales requeridos en la fórmula del acetal cíclico vinilo deseado. Otros métodos incluyen la deshalogenación o deshidrohalogenación de un acetal cíclico preformado en el que un 2-sustitutivo conteniendo halógeno se convierte en un grupo vinilo o un grupo vinilo apropiadamente alfa-sustituído como resultado de dicho tratamiento.

#### COMPUESTOS SECADORES METÁLICOS

20

25

30

Los compuestos secadores metálicos requeridos en las composiciones de esta invención son los bien conocidos compuestos secantes que contienen metal, o complejos, que corrientemente se añaden a pinturas secantes y semisecantes que contienen aceite, barnices, esmaltes y similares para comunicarles propiedades de secado al aire o para mejorarlas. Metales adecuados son, por ejemplo, el cobalto, plomo, manganeso, zinc, hierro, cobre, níquel, cromo, cerio, calcio, aluminio, titanio, zirconio y magnesio. Tales son ampliamente asequibles y comúnmente usados en forma de jabones solubles, sales y similares, tales como los cloruros, acetatos, hidratos, oxihidratos, octoatos, oleatos, linoleatos, naftenatos, resinatos, semiésteres de alquilo de ácidos dicarboxílicos (v.gr., ftalato de alquilo), y los quelatos de compuestos dicarbonilos capaces de tautomerismo cetoenólico, como las beta-dicetonas,

256029



los beta-ceto ácidos y los ésteres beta-cetoácidos. Pueden usarse mezclas de tales compuestos. El cobalto es un metal preferido.

La cantidad de compuesto secador metálico empleada no es crítica y varía ampliamente con la clase de metal, el carácter de la mezcla de compuestos mono y poliacetales que se use, la velocidad de secado al aire deseada y la temperatura del aire.

Son preferibles los compuestos secadores metálicos que sean solubles en la mezcla deseada, aunque ordinariamente es conveniente añadir el secador como solución en un disolvente común.

Ordinariamente la cantidad de compuesto secador metálico usada es equivalente al 0,0005 - 3% de metal (en el secador) basado en el peso total de material orgánico formador de película. Cuando el secado ha de producirse a temperatura ambiente o atmosférica normales, la cantidad de metal usada es preferiblemente del 0,01 al 1,0% aproximadamente. Cuando se emplea un secado forzado o cocción para acortar el período de secado, la cantidad preferible de metal usada es del 0,0005 al 0,01%.

Las nuevas composiciones de secado al aire formadoras de película de esta invención se preparan mezclando simplemente el acetal monofuncional, el acetal polifuncional y el secador en las proporciones anteriormente señaladas. En algunos casos, los compuestos mono y polifuncionales pueden producirse en forma mezclada como producto de una sola preparación. Como ejemplo de ello está la mezcla de mono y bisacroleín acetales de pentaeritritol, que se forma del tratamiento de una molécula-gramo de pentaeritritol con sustancialmente más de una, pero menos de dos moléculas-gramo de acroleín que puede combinarse con él formando un bis-acetal. Otros ejemplos de tales mezclas nativas son los monoésteres y ésteres superiores mezclados (o éteres análogos) preparados con un acetal vinilo cíclico hidrox-sustituido y una mezcla de monoácidos, y superiores, carbo-

25 60 29



xílicos (o alcoholes análogos). Tales mezclas nativas son fácilmente convertidas en productos de esta invención mediante la mezcla de un secador en las proporciones previamente indicadas.

5 Las nuevas composiciones preferibles de esta invención son las mezclas líquidas, por prestarse a la fácil preparación de productos finales líquidos exentos de disolvente, tipo especialmente deseable porque el costo y peligro de incendio de los disolventes orgánicos volátiles quedan eliminados. Sin embargo, las composiciones que sean altamente viscosas o sólidas son fácilmente solubles  
10 en disolventes comunes y pueden emplearse en forma de solución.

Entre los disolventes orgánicos volátiles adecuados figuran los hidrocarburos líquidos alifáticos y aromáticos, ésteres, cetonas, alcoholes y mezclas de los mismos.

15 Las nuevas composiciones pueden emplearse en forma de compuestos claros y sin pigmentar, con disolvente si se requiere para conveniencia de la aplicación, o bien pueden ser pigmentados, empleando proporciones bien conocidas en el arte, con pigmentos comúnmente usados en el arte del recubrimiento, tales como óxidos metálicos, sulfuros, sulfatos, silicatos, cromatos, azules ferrosos, colores orgánicos y pigmentos metálicos en copos. Como ocurre con otros  
20 materiales de secado al aire, algunos pigmentos retardan el secado. Normalmente éstos han de evitarse en las composiciones revestidoras formuladas para secarse a temperaturas ordinarias, pero el efecto retardador puede reducirse al mínimo mediante el secado forzado o  
25 incorporando aditivos adecuados.

Las nuevas mezclas pueden proporcionar la totalidad del componente orgánico formador de película de las composiciones de revestimiento, o bien pueden mezclarse con otros formadores de películas bien conocidos, tales como aceites vegetales, resinas alquidas  
30 modificadas con aceite, resinas aldehidas de melamina alquiladas,

25 60 29



5 barnices oleorresinosos, resinas aldehidas de urea alquiladas, resinas poliepoxipolihiidroxi, resinas aldehidas fenolicas acetiladas, acetato de celulosa, acetato butirato de celulosa, polimeros y copolimeros de compuestos vinilos y vinilidenos tales como el cloruro de vinilo, el cloruro de vinilideno, el acetato de vinilo, el ácido acrílico y metacrílico y los ésteres de los mismos, estireno, butadieno y similares; elastómeros tales como el neopreno, gomas de estireno-butadieno, gomas de acrilonitrilo-butadieno y gomas de isobutileno-isopreno; poliuretanos y siliconas.

10 Pueden usarse otros ingredientes comunes de composiciones orgánicas formadoras de película en la forma y en las proporciones bien conocidas en el arte. Entre éstos figuran los plastificadores, catalizadores, endurecedores, agentes anti-escorchadores y agentes superficialmente activos.

15 Los siguientes ejemplos ilustran los principios y práctica de esta invención, pero no pretenden limitar el ámbito de la misma. Salvo indicación en contrario, las partes y porcentajes se indican por peso.

Ejemplo 1

20 Se prepara una pintura doméstica pigmentada de esta invención llevando a cabo por orden, como se describe plenamente a continuación, las siguientes fases:

1. Preparación de 4-hidroxibutil-2-vinil-1,3-dioxolano, producto intermedio usado en las preparaciones de las fases 2, 3 y 4.
- 25 2. Preparación del diéster de ácido ortoftálico de 4-hidroxibutil-2-vinil-1,3-dioxolano.
3. Preparación del monoéster de ácido benzoico de 4-hidroxibutil-2-vinil-1,3-dioxolano.
- 30 4. Preparación de resina acídica, para uso como auxiliar pulverizador del pigmento, a partir de anhídrido ftálico y 4-

256028



hidroxi-butyl-2-vinil-1,3-dioxolano.

5. Mezcla, pulimentación o desmenuzamiento y acabado de la pintura final.

Preparación del 4-hidroxibutil-2-vinil-1,3-dioxolano

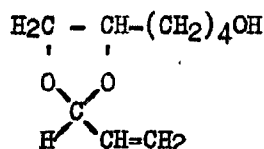
5 Se carga un matraz de tres cuellos, provisto de termómetro, agitador y separador continuo de agua, con 670 partes por peso (5 moléculas-gramo) de 1,2,6-exanetriol, 280 partes (5 moléculas-gramo) de acroleína conteniendo un vestigio de inhibidor de hidroquinona, 375 partes de exano, 5 partes de ácido oxálico y 5 partes de hidroquinona. Se refluye la mezcla (50-67°C) con continua separación de agua durante 24 horas (116 partes separadas).

10 Se libera a la mezcla de exano y acroleína mediante calentamiento a 60°C y reducción gradual de la presión a menos de 1 mm Hg. La destilación al vacío (106-122°C/1-3 mm Hg) de 876 partes de residuos produce 642 partes de aceite blanco-agua y 225 partes de resina color canela. El aceite es disuelto en 650 partes de benceno, lavado una vez con 300 partes de hidróxido sódico al 5%, una vez con 320 partes de cloruro sódico al 5%, y una vez con 200 partes de bicarbonato sódico al 0,5%. Se seca la fase orgánica sobre sulfato magnésico anhidro, se filtra y se libera sustancialmente

15 de benceno a presión reducida. Después de calentar durante 30 minutos a 50-60°C/1 mm, se obtienen 582 partes de 4-hidroxibutil-2-vinil-1,3-dioxolano, más específicamente 4-(4<sup>o</sup>-hidroxibutil)-2-vinil-1,3-dioxolano. El análisis indica que el producto tiene la fórmula estructural:

20

25



Preparación de diéster de ácido ortoftálico

30 Se carga una vasija de tres cuellos, equipada con un ter

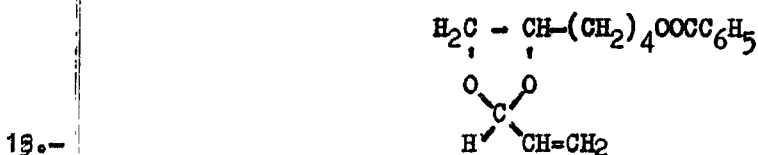


256029



5 aparato. Después de enfriar a unos 30°C, se añaden 4 partes de metóxido sódico y se calienta la mezcla a reflujo (unos 90°C). Se destila tolueno-metanol binario durante las 2,5 horas siguientes, durante las cuales la temperatura es de 90 a 140°C. Se enfría la carga a la temperatura ambiente y se disuelve en una mezcla de 160 partes de benceno y 130 partes de exano. La solución resultante es lavada cuatro veces con agua y se separa la fase orgánica y se seca sobre sulfato magnésico anhidro. Después de filtrar, se libera sustancialmente la mezcla de disolvente y producto destilado, 146-152°C/0,2 mm de

10 mercurio. Se obtienen 654 partes de monoéster de ácido benzoico de 4-hidroxi-butil-2-vinil-1,3-dioxolano. El análisis indica que éste tiene la fórmula estructural:



Preparación del auxiliar resinoso acídico para molido

Se carga un matraz de tres cuellos, provisto de termómetro, agitador y condensador con cabeza de destilación, con 275 partes (1,6 moléculas-gramo) de 4-hidroxibutil-2-vinil-1,3-dioxolano, 148 partes (1 molécula-gramo) de anhídrido ftálico y 40 partes de xileno. Se refluje la carga a 178-223°C durante seis horas y luego se destila a 210°C durante 30 minutos para separar los componentes volátiles. Se obtienen 370 partes de material ambarino resinoso (número ácido 7,1).

25 Preparación de pintura

<u>Primera porción</u>	<u>Partes por peso</u>
Monoéster de ácido benzoico, preparado arriba	127
Diéster de ácido ortoftálico preparado arriba	186
Auxiliar resinoso acídico trituración arriba prep.	14
30 Pigmento de dióxido de titanio (tipo gredoso)	137

25 60 29



Pigmento de dióxido de titanio (tipo no gredoso) 59

Extendedor de silicato magnésico 133

Segunda porción

Disolvente hidrocarburo aromático 25

5 Solución secadora:

Ftalato de butilo y cobalto (10,9% cobalto) 2,42

Alcohol etílico 20

10 Los ingredientes de la primera porción son triturados en aparatos convencionales de molido de pinturas, produciendo una suave dispersión en la que son añadidos los ingredientes de la segunda porción.

15 En la fórmula global se hallan presentes el acetal cíclico vinilo monofuncional y el acetal cíclico vinilo difuncional en las proporciones de 40:60 aproximadamente, y el metal de cobalto en la proporción de un 0,08% aproximadamente, basado en el peso total de material orgánico formador de película.

20 La composición (pintura doméstica) de este ejemplo se aplica con brocha a paneles de vidrio de ensayo y a costaneras de madera, que se dejan secar al aire a unos 70°F. Los revestimientos se secan, sin formación de consistencias viscosas, en 5 a 6 horas y se endurecen en 24 horas.

25 En la fórmula de este ejemplo, la presencia del auxiliar triturador resinoso acídico no es crítica; se incluye para mejorar las características humedeedoras del material orgánico formador de película y producir una mejor dispersión. El monoéster de benzoato y el diéster de ftalato pueden emplearse en esta fórmula con resultados sustancialmente iguales, en proporciones del 0,5 al 70% aproximadamente de monoéster de benzoato y, complementariamente, un 99,5 a un 30% de diéster de ftalato, permaneciendo el peso total sustancialmente igual.

30

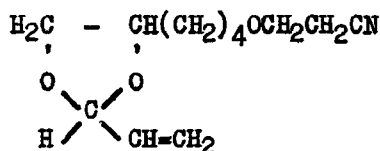


256029



5  
 10  
 15  
 20  
 25

cula-gramo) de acrilonitrilo a la temperatura ambiente en presencia de 1 parte de una solución al 35% de hidróxido de trimetilbencilamnio en metanol como catalizador. Se mezclan el dioxolano y el catalizador y se añade gradualmente el acrilonitrilo durante un período de una hora con agitación. Se remueve la mezcla durante una hora más y luego se neutralizan con ácido acético. Se destila la mezcla en reacción bajo reducida presión usando una columna Vigreux corta, recogiendo la fracción (178 partes) que hierve de 113 a 124° a 0,2 a 0,4 mm de Hg. El análisis indica que la fracción recogida tiene la fórmula estructural:



El diéster de itaconato y el monoéter de cianoetilo preparados arriba se mezclan en las partes por peso mostradas en la siguiente tabla, añadiéndose a cada mezcla 2,5 partes por peso de una solución al 6% de octoato de cobalto en tolueno. Esta solución añadida contiene aproximadamente un 1% de cobalto y la resultante composición recubridora contiene aproximadamente un 0,5% de metal de cobalto basado en el total material formador de película (diéster más monoéter). Se aplican capas de las resultantes mezclas claras a paneles de ensayo, dispuestos al exterior para que se sequen al aire a la temperatura ambiente. El tiempo requerido para que cada capa se seque al aire en unas condiciones exentas de viscosidades, se halla registrado en la siguiente tabla.

Table with a diagonal line of dashes representing missing data.

256029



Tabla 1

	Diéster de itaconato	Monoéster de cianoetilo	Proporciones por peso	Tiempo (horas) libre viscosidad
5	4,975	0,025	99,5:0,5	6
	4,5	0,5	90:10	6
	4,0	1,0	80:20	6
	3,0	2,0	60:40	6
	2,0	3,0	40:60	8
10	1,0	4,0	20:80	24
	0,5	4,5	10:90	(&)

(&) Ligeramente viscoso a las 24 horas. Seca sin viscosidad en 24 horas cuando se halla pigmentado en general como en el Ejemplo 1.

15 Análogas composiciones de las que se omite el secador de cobalto permanecen húmedas durante una exposición de 5 días al aire a la temperatura ambiente.

Ejemplo 3

20 En este ejemplo se preparan claras composiciones revestidoras, adecuadas para proteger artículos de madera y otros, con mezclas del diéster de itaconato del Ejemplo 2 y 5-(betacianoetoximetil)-5-metil-2-isopropenil-1,3-dioxano, respectivamente como acetales cíclicos vinilos poli y monofuncionales. El compuesto monofuncional se prepara en dos fases como sigue:

25 Preparación de metacroleína acetal de trimetiloletano

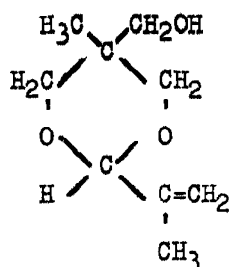
30 Se carga un matraz de tres cuellos equipado con un termómetro, un agitador y un condensador de reflujo con trampa de agua, con 247 partes por peso (2,06 moléculas-gramo) de trimetiloletano, 173 partes (2,5 moléculas-gramo) de metacroleína, 150 partes de benceno y 3 partes de ácido oxálico. Se refluje la carga durante 8 horas



256029

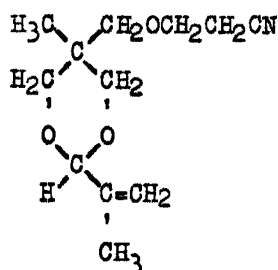
25

aproximadamente a 79-99°C. Se retiran de la trampa unas 36 partes de condensado. La resultante composición cruda es fraccionalmente destilada al vacío y la porción (290 partes) que sale a 85-89°C y 0,4 mm de Hg, es retenida como 5-hidroximetil-5-metil-2-isopropenil-1,3-dioxano, que tiene la fórmula estructural:



Preparación de monoéter de cianoetilo

El éter beta-cianoetilo de 5-hidroximetil-5-metil-2-isopropenil-1,3-dioxano se prepara poniendo en reacción 172 partes (1 molécula-gramo) de este dioxano con 70 partes (1,32 moléculas-gramo) de acrilonitrilo en presencia de 1 parte de una solución catalizadora (35% de hidróxido de trimetilbencilamonio en metanol). El acrilonitrilo se añade, a gotas y con agitación, a una mezcla del dioxano y la solución catalizadora a una temperatura de unos 25°C mantenida por medio de un baño de hielo. La resultante mezcla en reacción es removida durante 2 horas y luego es fraccionalmente destilada al vacío. La porción (167 partes) que sale a 117-120°C y 0,3 mm de Hg es retenida como 4-(beta-cianoetoximetil)-5-metil-2-isopropenil-1,3-dioxano, que tiene la fórmula estructural:



25 60 29



Preparación de composiciones revestidoras

El diéster de itaconato del Ejemplo 2 y el éter cianoetilo preparado directamente arriba, son mezclados en partes por peso según se indica en la siguiente tabla, añadiéndose a cada mezcla 0,5 partes por peso de una solución al 31,7% de ftalato de butilo y plomo en xileno. Esto es equivalente a un 1% de plomo en el total de diéster y monoéster. Se aplican capas de las resultantes mezclas claras a paneles de ensayo, que se ponen al exterior para que sequen al aire a la temperatura ambiente. El tiempo requerido por cada capa para secarse en la fase exenta de viscosidades, se indica en la siguiente tabla.

Tabla II

Diéster de itaconato	Eter de cianoetilo	Proporciones por peso	Tiempo (horas) exento viscosidad
4,5	0,5	90:10	24
4,0	1,0	80:20	48
3,0	2,0	60:40	48
2,0	3,0	40:60	(&)
1,5	3,5	30:70	(&)

(&) Viscoso, de masa densa a los 5 días.

Todas estas composiciones quedan exentas de viscosidades al cabo de 30 minutos cuando se secan forzosamente a 100°C.

Análogas composiciones de las que se omite el secador de plomo, permanecen húmedas durante exposición de 5 días al aire a la temperatura ambiente.

Ejemplo 4

Se preparan otras composiciones revestidoras claras de esta invención en este ejemplo con mezclas del diéster de fumarato y el monoéster de benzoato, respectivamente, de 4-hidroxi-butyl-2-

256029



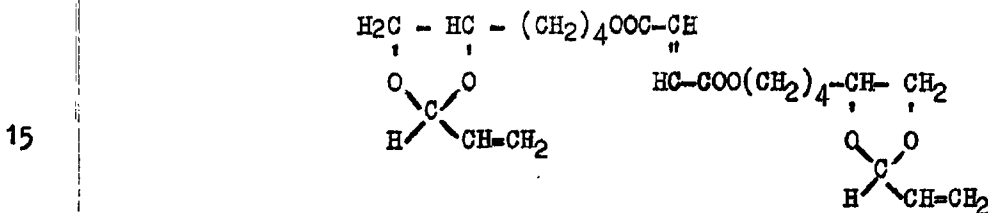
1950

vinil-1,3-dioxolano. El éster de benzoato monofuncional se prepara como en el Ejemplo 1. El diéster de fumarato se prepara como sigue:

Preparación de diéster de ácido fumárico

Durante unas 4 horas se refluyen a 77°C aproximadamente.

5 43 partes de fumarato de dietilo, 89,4 partes de 4-hidroxbutil-2-  
vinil-1,3-dioxolano y 175 partes de tolueno, conjuntamente con 3  
partes de titanato de tetraisopropilo. Finalmente, se añaden a la  
mezcla 200 partes de tolueno, que se lava luego con agua, se seca  
10 con sulfato cálcico, se filtra y se calienta a unos 60°C bajo una  
presión aproximada de 1 mm de mercurio para separar los materiales  
de bajo punto de ebullición. El análisis indica que el producto re-  
sultante tiene la fórmula estructural:



20 El diéster de fumarato y el monoéster de benzoato se  
mezclan en las partes por peso indicadas en la siguiente tabla, aña-  
diéndose a cada mezcla 1,2 partes por peso de una solución de ftala-  
to de níquel y butilo conteniendo un 4,1% de níquel. Esto es equi-  
valente a un 1% de níquel basado en los ésteres. Se aplican capas  
de las resultantes mezclas a paneles de ensayo y se exponen al aire  
a la temperatura ambiente. El tiempo requerido para que seque cada  
capa en el estado exento de viscosidad, se indica en la tabla siguien-  
25 te -



256029

Tabla III

Diéster fumarato	Ester benzoato	Proporciones por peso	Tiempo (horas) exento viscosidad
4,5	0,5	90/10	24
4,0	1,0	80/20	72
3,0	2,0	60/40	120
2,0	3,0	40/60	(&)
1,5	3,5	30/70	(&)

5

10

(&) Viscoso, de densa masa a los 5 días.

Todos estos compuestos quedan exentos de viscosidad al cabo de 15 minutos cuando se secan forzadamente a 100°C.

Análogas composiciones de las que se omite el secador de níquel permanecen húmedas durante una exposición de 5 días al aire a la temperatura ambiente.

15

Ejemplo 5

Se preparan composiciones recubridoras adicionales de esta invención con mezclas de una composición acetal cíclica vinila polifuncional, que es derivada del sorbitol, y el monoéster de cianocetilo preparado en el Ejemplo 3.

20

Preparación de acroleín acetales de sorbitol

En un aparato igual al empleado en las anteriores preparaciones de acetales, se refluven a 59-74°C durante seis horas 184 partes por peso (1 molécula-gramo) de sorbitol, 224 partes (4 moléculas-gramo) de acroleína, 200 partes de benceno y 4 partes de ácido oxálico. Se toman 50 partes de condensado. Después se desprende a la carga de sus componentes volátiles mediante calentamiento a unos 100°C y 1 mm de Hg durante una hora. Esto produce 275 partes de un producto amarillo pálido con un equivalente hidroxilo de 208. El análisis indica que es predominantemente una mezcla de di y triacroleín

25

30

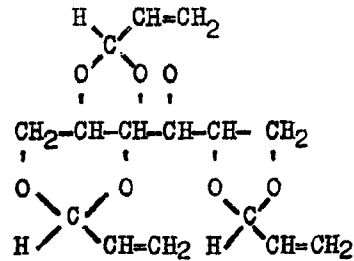
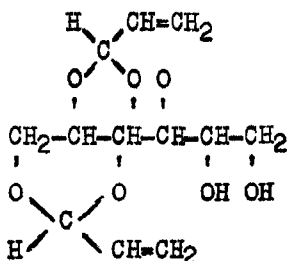
256029

25 FEB



acetales con las fórmulas estructurales:

5



Puede hallarse presente una pequeña proporción de sorbitol y/o la acroleín monoacetal del mismo, sin reaccionar.

Preparación del éster de ácido benzoico

10

Se prepara como sigue un éster de ácido benzoico del acetal mezclado conteniendo hidroxilo, preparado antes directamente:

Primera porción

Partes por peso

15

Cloruro de benzoílo (0,3 molécula-gramo)	42
Benceno	30

Segunda porción

Acetal mezclado (0,25 molécula-gramo de OH)	52
Benceno	22
Hidróxido sódico acuoso al 20%	200

20

Las porciones primera y segunda son mezcladas separadamente. Luego se añade lentamente la segunda porción a la primera con agitación por un período de 30 minutos, mientras se mantiene la temperatura a unos 25°C con un baño de hielo. La resultante mezcla reactiva se agita durante dos horas más. Al asentarse, se decanta la fase acuosa y se desecha, centrifugándose la fase orgánica. El resultante material orgánico claro es despojado de componentes volátiles mediante calentamiento a un peso sustancialmente constante a unos 60°C bajo el vacío producido por un simple aspirador de agua. Se obtienen 57 partes por peso de una sustancia gomosa amarilla pálida con un equivalente hidroxilo de 1612, que indica

25

30



256029

conversión de una elevada proporción de los grupos hidroxilos originales en grupos benzoatos en las diversas posiciones indicadas en las fórmulas estructurales últimamente expuestas.

Preparación de composiciones revestidoras

5                    Se mezcla el éster benzoato preparado anteriormente, que es polifuncional con respecto a los radicales acetales cíclicos vinilos, con el monofuncional 5-(beta-cianoetoximetil)-5 metil-2-isopropenil-1,3-dioxano (preparado en el Ejemplo 3) en partes por peso según se indica en la siguiente tabla. A cada mezcla se añade 0,25

10 parte por peso de una solución al 8,5% de ftalato de cobalto y butilo en xileno. Esto es equivalente a un 0,05% de cobalto sobre el éster benzoato y el éster cianoetilo totales. Los revestimientos se extienden bajo cuchillo de doctor de 4,2 milésimas de pulgada sobre paneles de ensayo, que se ponen a secar al aire a la temperatura ambiente. Los revestimientos secos son de unas 2,5 milésimas de pulgada

15 de espesor. El tiempo requerido para que seque cada revestimiento en unas condiciones exentas de viscosidades queda registrado.

Tabla IV

20	Ester benzoato de acetales de acroleín-sorbitol.	Eter cianoetilo (Ejemplo 3)	Proporciones por peso.	Tiempo (horas) exento de viscosidades
	4,0	1,0	80:20	16
	3,0	2,0	60:40	22
	2,0	3,0	40:60	(&)
25	1,5	3,5	30:70	(&)

(&) Muy ligeramente viscoso a los 7 días.

Seca exento de viscosidad cuando es pigmentado.

Ejemplo 6

30                    Se repite sustancialmente la preparación y ensayo de las

256029



1960

composiciones revestidoras descritos en el Ejemplo 5, excepto la sustitución del monoéter cianoetilo usado en el Ejemplo citado por el que se utiliza en el Ejemplo 2. Los resultados son como sigue:

Tabla V

5

Ester benzoato de acetales de sorbitol-acroleín	Eter cianoetilo (Ejemplo 2)	Proporciones por peso.	Tiempo (horas) exento viscosidades
4,5	0,5	90:10	8
4,0	1,0	80:20	8
3,0	2,0	60:40	10
2,0	3,0	40:60	(&)
1,5	3,5	30:70	(&)

10

(&) Muy ligeramente viscoso a los 7 días.

15

" Seca exento de viscosidad al ser pigmentado.

Ejemplo 7

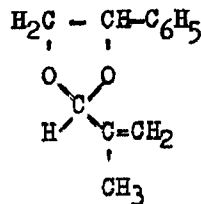
Se preparan cinco composiciones más de esta invención mezclando el éster benzoato de acetales de sorbitol-acroleín (Ejemplo 5) con varios acetales vinilos cíclicos monofuncionales, identificados seguidamente bajo los párrafos A-E en la proporción por peso de 60:40, y añadiendo un 0,1% de cobalto en forma de 2-etil oxoato de cobalto. Los revestimientos se preparan y ensayan como se indica en los anteriores ejemplos. Todos ellos secan exentos de viscosidades en 22 horas o menos.

20

25

A. 4-fenil-2-isopropenil-1,3-dioxolano, con la fórmula

estructural:



30

preparado con 70 partes de metacroleín, 138 partes de fenil glicol

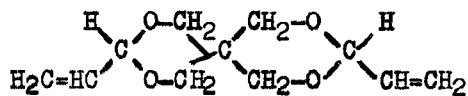




256029

Estos se obtienen preparando primeramente los acetales de acroleína mezclados de glicerina mediante la sustitución del exantriol por 5 moléculas-gramo de glicerina en la primera fase del Ejemplo 1 y siguiendo el procedimiento general descrito en él. Luego se calientan durante 3 horas a unos 200°C y 200 mm de Hg 79 partes de este producto, 110 partes de undecilenato de metilo y 0,07 partes de litargirio. El producto es fraccionalmente destilado a 122°C y 0,2 mm de Hg.

En los siguientes seis ejemplos (8 a 13) se usa el bis-acroleín acetal de pentaeritritol, como acetal vinilo cíclico difuncional, y varios acetales vinilos cíclicos monofuncionales en composiciones mezcladas de esta invención. El bis-acroleín acetal de pentaeritritol tiene la fórmula estructural:



Es asequible como "Pentaacrol" 3,9-divinil espirobi(meta-dioxano) de la Carbide and Carbon Chemical Co.

En todos estos ejemplos se halla presente un 0,05% de cobalto en forma de ftalato de butilo y cobalto. Las mezclas son preparadas en las proporciones indicadas y aplicadas a paneles de ensayo con una cuchilla de doctor de 2,4 milésimas de pulgada. Tras su secado al aire, los revestimientos tienen un espesor aproximado de 1,5 milésimas de pulgada.

Ejemplo 8

El "Pentaacrol" y el éster benzoato del Ejemplo 1 en proporciones de 60:40 y 40:60 respectivamente, secan exentos de viscosidades y endurecen dentro de las 24 horas. Una mezcla 20:80 es ligeramente viscosa a las 24 horas y seca exenta de viscosidad cuando es pigmentada.

256029



Ejemplo 9

5 El "Pentacrol" y el monoéster cianoetilo del Ejemplo 2 en proporciones de 66:34, 60:40 y 40:60 respectivamente, secan exentos de viscosidades y endurecen dentro de las 24 horas. Una mezcla 20:80 es ligeramente viscosa a las 24 horas y seca exenta de viscosidad al ser pigmentada.

Ejemplo 10

10 El "Pentacrol" y el monoéster cianoetilo del Ejemplo 3 en proporciones de 66:34 y 60:40 respectivamente, secan exentos de viscosidad dentro de un período de unos 4 días.

Ejemplo 11

15 El "Pentacrol" y el derivado tetrahidropirano del Ejemplo 7-C, en proporciones de 60:40 y 40:60 respectivamente, secan exentos de viscosidad en 24 horas, Las mezclas en proporciones de 20:80 y 10:90 son ligeramente viscosas a las 24 horas y secan exentas de viscosidad cuando son pigmentadas.

Ejemplo 12

20 El "Pentacrol" y el derivado fenilo del Ejemplo 7A en proporciones de 70:30, 60:40, 40:60 y 20:80 respectivamente, secan exentos de viscosidades en 24 horas. (En estas composiciones se usa un 0,25% de cobalto).

Ejemplo 13

25 El "Pentacrol" y el derivado ciclohexano del Ejemplo 7D en proporciones de 70:30, 60:40, 40:60, 20:80 y 10:90 respectivamente, secan exentos de viscosidad a las 24 horas.

Los tres siguientes ejemplos (14-17) ilustran composiciones pigmentadas de esta invención en las que el material esencial formador de película es modificado por la adición de otros materiales formadores de películas.



25 FEB 6

256029

Ejemplo 14

Se prepara una pintura inhibidora de corrosión para acero o acero enmohecido, triturando la siguiente fórmula en un aparato convencional de trituración de pinturas, hasta que se produce una suave dispersión:

5

Partes por peso

	Diéster de ácido itacónico del Ejemplo 2	11,6
	Monoéter cianoetilo del Ejemplo 2	11,6
	Aceite de linaza	11,6
10	Pigmento de litargirio	19,2
	Pigmento de óxido de hierro	44,4
	Solución de ftalato de cobalto y butilo en alcohol etílico (10,9% de Co)	0,8
	Solución de naftenato de plomo en espíritus minerales (24% de Pb)	0,4
15	Solución de linoleato de manganeso en espíritus minerales (6% de Mn)	<u>0,4</u>
		100,0

Se aplican con brocha los revestimientos de esta pintura sobre miembros estructurales de acero limpio y acero enmohecido.

Los revestimientos secan exentos de viscosidad en unas 8 horas.

20

Las capas aisladas tienen unos espesores en seco de 3 a 5 milésimas de pulgada y las capas múltiples de hasta 25 milésimas de pulgada.

Las capas protegen al acero e impiden el enmohecimiento, o el aumento del mismo, durante un tiempo sustancialmente mayor que una

25

pintura análoga en la que el aceite de linaza es el único formador de película, sustituyendo a los dos primeros componentes de la fórmula.

Esta protección adicional ocurre cuando las capas descritas son las únicas, así como cuando sirven de capas de imprimación y son recubiertas con pinturas exteriores convencionales.

Ejemplo 15

30

Se prepara un esmalte negro de cocción triturando 5

256029



1960

partes de pigmento negro de carbón en 120 partes de una solución al 50% de una resina alquida modificada con un 37% de aceite de ooco, en tolueno. A la suave dispersión resultante se añaden 60 partes de una solución al 50% de resina de formaldehído y urea butilada en butanol, 5 partes del diéster de ácido ortoftálico del Ejemplo 1, 5 partes del monoéster de ácido benzoico del Ejemplo 1 y 0,02 parte de cobalto en forma de octoato de cobalto. Este producto, una vez diluído, pulverizado sobre metal imprimado y cocido durante 30 minutos a 280°F, produce una capa protectora, duradera y adherente, adecuada para carrocerías de automóviles.

Ejemplo 16

Se prepara una capa sin soporte mezclando minuciosamente los siguientes ingredientes y formando una película con la mezcla.

	<u>Partes por peso</u>
Eptano	5,6
Naftenato de cerio	0,3
Polvo de cloruro de polivinilo ("Geon" 121)	56,4
Sebacato de bis[4-(2'-vinil-1',3'-dioxolan-4'-il)butilo]	25,1
Monoéster de ácido benzoico del Ejemplo 1	12,6
	<hr/> 100,0

El éster de sebacato se prepara introduciendo 1 molécula-gramo de sebacato de dimetilo en lugar del ortoftalato de dimetilo en la preparación del éster de ftalato del Ejemplo 1 y siguiendo el procedimiento general en él descrito.

Se forma una capa húmeda de unas 15 milésimas de pulgada de espesor sobre una placa pulimentada. La placa recubierta es expuesta al aire a la temperatura ambiente durante unos 30 minutos y luego es secada forzosamente durante unos 5 minutos en un horno a 180°C. Cuando se enfría, se retira de la placa una fuerte película flexible así producida, la cual es útil para aislamientos eléctricos,

256029



embalajes y como capas múltiples de tejido revestido para equipajes, tapicería y cubiertas de libros.

Esta composición, antes de constituirse en película, puede pigmentarse para formar películas coloreadas opacas.

5

Ejemplo 17

10

15

20

Se prepara un barniz claro calentando a 250°C una mezcla de 100 partes del "Pentacrol" antes descrito, 100 partes de aceite de grano de soja y 100 partes del éster de ácido esteárico de 4-hidrobutil-2-vinil-1,3-dioxolano (preparado mediante la introducción de 3,2 moléculas-gramo de estearato de metilo en lugar del benzoato de metilo en la preparación del monoéster del Ejemplo 1 y siguiendo el procedimiento general en él descrito). El calentamiento se lleva a cabo bajo una capa de dióxido de carbono que se mantiene durante el resto de la preparación. A la mezcla caliente se añaden 100 partes de goma de éster (éster de resina-glicerina). Se continúa la agitación y el calentamiento a unos 250°C hasta que se disuelve la goma. La mezcla resultante es enfriada y diluida con 300 partes de espíritus minerales conteniendo 0,15 parte de cobalto en forma de linoleato de cobalto. Una delgada capa del resultante barniz, aplicado con brocha sobre madera, seca en forma de capa dura y reluciente.

Ejemplo 18

25

Se prepara una clara composición revestidora sin pigmentar de esta invención mezclando 80 partes por peso de benzoato de 1,2:3,4-di-O-alilideno-D-galactopirano y 20 partes por peso del monoéster de benzoato del Ejemplo 1 con 0,1 parte de cobalto en forma de solución de ftalato de cobalto y butilo. Una capa de la mezcla seca al aire en condiciones exentas de viscosidades en unas 24 horas.

30

El éster de benzoato primeramente mencionado de este ejemplo se prepara como sigue:

25 6029



Preparación del benzoato de 1,2:3,4-di-O-alilideno-D-galactopirano

5 Durante seis horas se refluyen a unos 60°C 56 partes (1 molécula-gramo) de 1,2:3,4-di-O-alilideno-D-galactopiranososa y 0,2 parte de ácido oxálico. Luego se destilan los componentes volátiles bajo reducida presión usando un baño abierto de vapor para el calentamiento. Se recoge el residuo en 100 ml de éter dietilo. Se añaden a la solución 10 partes (0,12 molécula-gramo) de piridina. Después se agregan a gotas, con agitación, a 0-5°C y durante un período de 1 hora aproximadamente, 14,1 partes (0,1 molécula-gramo) de cloruro de benzoílo, después de lo cual se agita la mezcla a 0°C aproximadamente durante dos horas más. Luego se lava la mezcla sucesivamente con 25 ml de agua, 25 ml de hidróxido sódico acuoso al 5% y 25 ml de agua. La fase orgánica es separada, secada sobre sulfato magnésico anhidro, filtrada, liberada finalmente de éter a presión reducida y retenida en forma del producto deseado.

Ejemplo 19

Se prepara una pintura inhibidora de la corrosión triturando la siguiente fórmula en un aparato convencional de molido de pinturas, hasta que se produce una suave dispersión:

	<u>Partes por peso</u>
20 Monoéster acetoacetato de 4-hidroxibutil-2-vinil-1,3-dioxolano	16
Acroleín acetales de sorbitol, preparados en el Ejemplo 5	32
Pigmento de litargirio	27
25 Pigmento de óxido de hierro	16

El éster de acetoacetato se prepara introduciendo 3,2 moléculas-gramo de acetoacetato de etilo en lugar del benzoato de metilo usado en la preparación del monoéster de ácido benzoico del Ejemplo 1 y siguiendo ulteriormente el procedimiento descrito en él.

30 Se añade secador de cobalto a la pintura en forma de 3,6



256029

6 FEB. 1960

partes por peso de una solución al 8,5% de ftalato de cobalto y butilo en xileno (0,1% de cobalto, basado en los ingredientes orgánicos formadores de películas). Los revestimientos aplicados con brocha sobre acero limpio y sobre acero enmohecido secan exentos de viscosidades en unas 8 horas.

Ejemplo 20

Se prepara un esmalte brillante arquitectural de esta invención triturando la siguiente fórmula como se indica anteriormente:

	<u>Partes por peso</u>
10 Monoéter de tetrahidropiraniolo del Ejemplo 7C	10,5
Ester de benzoato del Ejemplo 5	20,9
Auxiliar triturador resinoso acídico del Ejemplo 1	1,0
Pigmento de óxido de zinc	1,2
Pigmento de dióxido de titanio	23,2

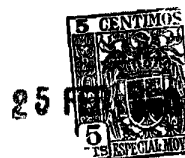
15 Se añaden 2 partes por peso de una solución al 8,5% de ftalato de cobalto y butilo en xileno (0,075% de cobalto basado en los ingredientes orgánicos formadores de película). Una capa aplicada con brocha sobre madera imprimada seca en forma de esmalte brillante en 11 horas.

20 Ejemplos 21-24

Se preparan cuatro pinturas domésticas más de esta invención como se describe en la parte de preparación de pintura del Ejemplo 1. Las fórmulas y sus respectivos tiempos de secado son como sigue:

	<u>Partes por peso</u>			
	<u>Ej. 21</u>	<u>Ej. 22</u>	<u>Ej. 23</u>	<u>Ej. 24</u>
25 Acroleín acetales de sorbitol preparados en el Ejemplo 5	28,6	-	-	-
Derivado ciclohexano preparado en el Ejemplo 7D	3,2	-	-	-
30 Monoéter cianoetilo del Ej. 2	-	15,9	-	-

256029



	"Pentacrol"	-	15,9	-	-
	Monoéster metacrilato de 4-hidroxi-butil-2-vinil-1,3-dioxolano (1)	-	-	28,6	15,9
5	Eter cianoetilo de acroleín acetales de sorbitol (2)	-	-	3,2	15,9
	Auxiliar trituración resinoso acídico del Ejemplo 1	2,6	2,6	2,6	2,6
	Pigmento de óxido de zinc	17,2	17,2	17,2	17,2
	Pigmento de dióxido de titanio	11,6	11,6	11,6	11,6
	Pigmento de silicato magnésico	25,0	25,0	25,0	25,0
10	Ftalato de butilo y cobalto (solución al 8,5% en xileno)	3,4	3,4	3,4	3,4
	Tiempo en horas, sin viscosidad	11	24	48	24

(1) El monoéster metacrilato de 4-hidroxi-butil-2-vinil-1,3-dioxolano se prepara empleando 2 moléculas-gramo de metacrilato de metilo conteniendo 0,75 parte de inhibidor de polimerización de hidroquinona, en lugar de las 194 partes de ortoftalato de dimetilo y 3 partes de titanato de tetrabutilo en lugar del metóxido sódico usados en la preparación del diéster de ortoftalato del Ejemplo 1 y siguiendo ulteriormente el procedimiento en él descrito.

(2) Eter cianoetilo de acroleín acetales de sorbitol preparados mediante el procedimiento general de la preparación del éter cianoetilo del Ejemplo 2, usando en lugar de las 172 partes de 4-hidroxi-butil-2-vinil-1,3-dioxolano empleadas en aquél, 134 partes de los acetales de sorbitol-acroleína mezclados, preparados en el Ejemplo 5.

Los anteriores ejemplos ilustran la variedad de compuestos acetales 2-vinil-1,3-cíclicos mono y polifuncionales que son útiles en las mezclas de la invención. Los compuestos usados en los ejemplos son formas preferibles de sus respectivas clases por razones de costos, disponibilidades directas o disponibilidad de materias primas, facilidad de preparación y propiedades generalmente desea-

256029



bles. Los ejemplos exponen así los mejores modos previstos de practicar la invención. Sin embargo, ha de entenderse que uno o más de los diversos compuestos mono o polifuncionales o compuestos secadores metálicos descritos bajo los epígrafes anteriores "Compuestos monofuncionales", "Compuestos polifuncionales" y "Compuestos secadores metálicos" pueden emplearse en lugar de todos o parte de un miembro de la correspondiente clase en cualquiera de los anteriores ejemplos o en cualquier otra composición, dentro del campo de esta invención tal como queda expuesta anteriormente.

Por ejemplo, respecto a los compuestos mono y polifuncionales, aunque el 2-sustitutivo del radical acetal cíclico es preferiblemente vinilo o alfametil vinilo (de la acroleína y metacroleína respectivamente), este sustitutivo puede ser cualquier radical R previamente definido. Más específicamente, pueden usarse proporciones sustancialmente equigramomoleculares de las siguientes acroleínas sustituidas en lugar de toda o parte de la correspondiente acroleína en cualquiera de los anteriores ejemplos, para producir compuestos mono o polifuncionales que tengan el correspondiente sustitutivo R y sean útiles en las composiciones de esta invención:

Alfa-metacroleína. Alfa-acetoxiacroleína, de la acetilación de aldehído pirúvico. Alfafenilacroleína, de la oxidación de alfa-metil estireno. Alfacloroacroleína. Alfacianoacroleína, de la deshidrocloración del producto de acroleína y cloruro cianógeno. Alfacarbometoxi acroleína, de la oxidación de metacrilato de metilo con dióxido de selenio. Alfafluoroacroleína, de la reacción de fluoruro sódico con el tosilato de aldehído pirúvico. Alfabromoacroleína, de la deshidrobromación de alfa, beta-dibromopropionaldehído con trietilamina. Alfa(omega-cloropropil)acroleína, de la reacción de formaldehído con omega-cloropentanal. Alfa(cianoetil)acroleína, de la cianoetilación de beta-cloropropionaldehído seguido de deshidroclora-

25 60 29



ción. Alfafenoxiacroleína, por reacción de formaldehído con betaetoxi-  
acetaldelhído. Alfafluroetilacroleína, de la reacción de omegafluro-  
butiraldehído con formaldehído.

5 Las composiciones de esta invención que resultan de tales  
sustituciones poseen la propiedad común de secar al aire, es decir,  
curar, polimerizar o resultar insoluble en presencia de aire, a un  
ritmo más o menos rápido que depende de las propiedades de los com-  
puestos individuales presentes. Algunos requieren secado forzado o  
cocción para adquirir una velocidad de secado aceptablemente rápida.

10 Las composiciones revestidoras de esta invención son úti-  
les para la protección y/o decoración de estructuras y artículos he-  
chos de metal, madera, cerámica, vidrio, lienzos tejidos y no teji-  
dos, fibras, yeso, hormigón, asbesto, alambre y similares, Muchas  
variedades de madera al descubierto contienen sustancias que inhiben  
15 el secado de revestimientos conteniendo las nuevas composiciones de  
esta invención. De aquí que cuando se emplee madera sea ordinariamen-  
te conveniente aplicar y secar una capa primera o de imprimación de  
una composición diferente. Si se desea, pueden emplearse estas prime-  
ras capas o imprimaciones también sobre otras clases de sustratos.  
20 Igualmente, las composiciones revestidoras de esta invención pueden  
usarse como imprimaciones, con subsiguientes capas de composiciones  
iguales, similares o diferentes, aplicadas sobre aquéllas.

25 La utilidad de las nuevas composiciones de esta invención  
no se limita a revestimientos, aunque éste es un uso preferente. En-  
tre los usos específicos para revestimientos figuran el pintado de  
acero estructural (particularmente acero enmohecido o que contenga  
en su superficie escama suelta), automóviles, refrigeradores, máquinas  
lavadoras, muebles, equipo de oficina, tabiques y otros productos in-  
dustriales. Algunas de las nuevas composiciones son particularmente  
30 útiles cuando el artículo revestido es subsiguientemente configurado

256029



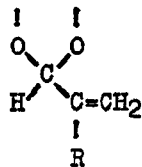
en un producto final, como en el caso de bidones, persianas vene-  
 cianas, costaneras para edificios y tapones roscados para recipien-  
 tes. Entre otros usos de los revestimientos figuran las pinturas  
 y esmaltes arquitecturales, aprestos de papel y tejidos y aisla-  
 mientos eléctricos. Otros usos son los de calafateado y enmasilla-  
 do, resinas para moldeos y fundiciones, modificadores y matrices  
 para polímeros, intermedios químicos, tratamientos y modificadores  
 de fibras, impregnadores para tejidos y papeles, agentes aglutinan-  
 tes y adhesivos, laminación sin soporte y tintas para estarcido  
 e impresión de papel, textiles, linoleum, recipientes, etc.

A la luz de las enseñanzas aquí contenidas, pueden  
 efectuarse muchas y muy diferentes versiones de esta invención,  
 además de las descritas en los ejemplos específicos ofrecidos.  
 No se pretende limitar la invención más que en el sentido indicado  
 en las adjuntas reivindicaciones.

**N O T A**

En resumen: la Patente de Invención cuyo registro se  
 solicita, recaerá sobre las reivindicaciones siguientes:

1. Proceso para obtener una composición de secado al  
 aire formadora de película, caracterizado porque comprende una  
 mezcla de (1) por lo menos un compuesto que contenga un solo radi-  
 cal acetal 2-vinil-1,3-cíclico de la estructura:



en la que las restantes valencias del oxígeno están empleadas con  
 átomos de carbono separados en una estructura cíclica, y en la  
 que R es un radical monovalente escogido de la clase consistente  
 en hidrógeno, alquilo, alquenoilo, arilo, cloro, flúor, bromo, ciano,  
 aciloxi, cloroalquilo, fluoroalquilo, cianoalquilo, alcoxi,

256029



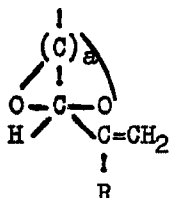
ariloxi y carbalcoxi, (2) por lo menos un compuesto que contenga como mínimo dos de dichos radicales acetales 2-vinil-1,3-cíclicos de la citada estructura, y (3) un compuesto secador metálico en una cantidad suficiente para efectuar el secado al aire de dicha mezcla.

5 2. Proceso según la reivindicación 1, en el que el compuesto definido en (1) y el definido en (2) se hallan presentes en proporciones de 0,5 a 90% y complementariamente del 99,5 al 10% respectivamente, basado en el peso total de dichos compuestos.

10 3. Proceso según la reivindicación 1, en el que el compuesto definido en (1) y el definido en (2) se hallan presentes en las proporciones del 10 al 90% y complementariamente del 90 al 10% respectivamente, basado en el peso total de dichos compuestos.

4. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto definido en (1) tiene la fórmula estructural

15



20

en la que  $(C)_a$  representa átomos de carbono en el anillo, siendo "a" un entero con un valor mínimo de 2, hallándose ocupadas todas las valencias de dichos átomos de carbono con radicales monovalentes de la clase consistente en hidrógeno, alquilo, arilo, alcarilo, aralquilo, cloroalquilo, fluoroalquilo, alcoxialquilo, ciano, cloroalcoxialquilo, fluoroalcoxialquilo, cianoalcoxialquilo, cianoalquilo, alqueni-  
25 alqueni-  
lo, arilo, cloro, flúor, bromo, ciano, aciloxi, cloroalquilo,

30



256029

leína.

10. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado por que el compuesto definido en (2) es un éter cianoetilo de acetales de sorbitol-acroleína mezclados.

5

11. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición contiene por lo menos cualquier otro material orgánico formador de película.

12. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición contiene también pigmento.

10

13. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición contiene también un disolvente orgánico volátil.

14. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención cuyo registro se solicita:

15

"PROCESO PARA OBTENER UNA COMPOSICION DE SECADO AL AIRE FORMADORA DE PELICULA".

Todo conforme queda descrito en la presente memoria que consta de cuarenta y seis páginas escritas a máquina.

20

Madrid, 25 de febrero de 1960

ALFONSO UNGRIA