

MEMORIO DE LA PATENTE DE INVENCION  
27 OCT 1960  
DIRECCION GENERAL DE PATENTES  
SECRETARIA DE ECONOMIA

262036



# MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por "UN PROCEDIMIENTO PARA

PREPARAR UNA COMPOSICION FORMADORA DE PELICULA DE SECA

DO AL AIRE".

a favor de

E.I. du Pont de Nemours and Company

domiciliado en WILMINGTON 98 - Delaware - EE.UU.

PRIORIDAD: Sol. patente norteamericana

Ser. 852,630 del 13-11-59

INVENTOR: Heinz Fritz REINHARDT, de nacionalidad alemana

—AR—

262036



Esta invención se refiere a composiciones formadoras de película de secado al aire y, más particularmente, a composiciones tales que contienen como ingredientes esenciales un 1,3-dioxolano etilénicamente insaturado y un secador de cobalto.

5 Se ha encontrado muy inesperadamente que las composiciones que contienen una clase particular de 1,3-dioxolano etilénicamente insaturado y una proporción pequeña y efectiva de una sal de cobalto del tipo comúnmente empleada como secador en las pinturas de secado al aire, en los barnices y en los esmaltes que se secan al aire, es decir, cuando se exponen al aire o al oxígeno a temperaturas normales para pinturas, para formar depósitos o revestimientos relativamente delgados de tales composiciones que sufren un cambio que convierte el material de partida en una película o revestimiento continuo y seco que tiene la apariencia general de una película o revestimiento de una composición formadora de película de secado al aire convencional con base, por ejemplo, en un aceite secante de glicérido, un barniz oleo-resinoso de secado al aire o una resina alquídica modificada de aceite secante.

15 Los dioxolanos insaturados que se requieren en esta invención tienen la fórmula estructural:



25 en donde R es un radical de la clase que consiste de vinilo e isopropenilo, R<sub>1</sub> es un radical de la clase que consiste de hidrógeno, vinilo, propenilo, isopropenilo, beta-fenilvinilo, beta-(2-furil)-vinilo, fenilo, 2-furilo y bicicloheptadienilo, y R<sub>2</sub> es un radical de la clase que consiste de alquilo saturado de 1 a 9 átomos de carbono, vinilo, propenilo, isopropenilo beta-fenilvinilo, beta(2-furil)-vinilo, fenilo, tetrahydrofenilo, bicicloheptadienilo, 2-furilo, dihidropiranilo, y dicloroetilo,

30

262036

27 OCT 1954



por lo menos uno de los radicales  $R_1$  y  $R_2$  siendo un radical de la clase que consiste de vinilo e isopropenilo.

Son ejemplos de tales dioxolanos insaturados los siguientes: 2,4,5-tri-  
vinil-1,3-dioxolano; 2,4,5-triisopropenil-1,3-dioxolano; 4,5-divinil-2-  
5 fenil-1,3-dioxolano y 4-isopropenil-2-vinil-1,3-dioxolano. Otras espe-  
cies más aparecen en los ejemplos de elaboración de esta especificación.

La nomenclatura para estos compuestos está basada en los átomos de oxí-  
geno de los dos anillos que están en las posiciones 1 y 3, estando los  
átomos de carbono anulares en las posiciones 2, 4 y 5.

10 Un método para preparar dichos compuestos comprende condensar un al-  
dehido apropiado con un diol apropiado, preferiblemente bajo la influen-  
cia del calor en presencia de un catalizador ácido, seguido por neutrali-  
zación y/o eliminación del catalizador, y finalmente, purificación como  
15 por fraccionación. Por ejemplo 2,4,5-trivinil-1,3-dioxolano puede hacer-  
se reaccionando un exceso, v.gr; de dos a cuatro moles de acroleína con  
una mol de divinilglicol (es decir, 1,5-hexadien-3,4-diol) a 20-35°C, du-  
rante de 1 a 3 horas en presencia de aproximadamente 0.03 equivalentes  
de catalizador de ácido clorhídrico, seguido por neutralización del cata-  
lizador con acetato de sodio, por ejemplo, y completarla por destilación  
20 fraccionada bajo vacío. Como otro ejemplo, puede hacerse 4-isopropenil-5-  
vinil-2-butil-1,3-dioxolana mediante un procedimiento análogo a partir  
de 1-vinil-2-isopropenil etilenglicol, como el diol y el valeraldehido  
como el aldehido.

Los secadores de cobalto que se requieren en esta invención son aque-  
25 llos que se emplean comunmente en el arte de las pinturas, los barnices  
y los esmaltes, es decir, los jabones, las sales y otros productos que  
son solubles, en proporción suficiente para ser efectivos para favorecer  
el secado rápido al aire, ya sea directamente en el dioxolano insaturado  
o por lo menos en uno de solventes orgánicos que son comunes en el arte  
30 del revestimiento y, para un propósito deseado pueden emplearse en cier-

262 036



tas posiciones de esta invención. Son ejemplos de tales jabones de cobal-  
to, sales y semejantes, el octoato, el oleato, el linoleato, el naftena-  
to, el resinato, y sales de cobalto de ésteres parciales de ácidos dicar-  
boxílicos (v.gr; ftalato, mononato, succinato, adipato o sebaicato de áci-  
do alquílico de 1 a 18 átomos de carbono). Pueden emplearse mezclas de  
tales compuestos de cobalto, así como también mezclas de tales compuestos  
de cobalto con compuesto similares de otros metales secadores tales como  
plomo, manganeso, zinc, cobre, fierro y níquel.

Ordinariamente la cantidad de secadores de cobalto empleada es equiva-  
lente a 0.0005%-3% de cobalto con base en el peso del dioxolano insatura-  
do. Cuando el secado se va a realizar a la temperatura ambiente o atmos-  
férica, la cantidad de cobalto empleada es preferiblemente de alrededor  
de 0.01% a un 1.0%. Cuando se emplea un secado forzado u horno para acor-  
tar el periodo de secado, la cantidad empleada es preferiblemente de  
0.0005% a 0.01%.

Las nuevas composiciones preferidas de esta invención emplean dioxola-  
nos líquidos debido a que estos se prestan a la sencilla preparación de  
productos finales líquidos libres de solventes, un tipo especialmente  
conveniente debido a que se eliminan el costo y el peligro de incendio  
de los solventes orgánicos volátiles. Sin embargo, los dioxolanos que  
son más viscosos que lo conveniente para un uso final particular pueden  
emplearse en la forma de una solución en un solvente común.

Los solventes orgánicos volátiles apropiados incluyen hidrocarburos  
líquidos alifáticos y aromáticos, ésteres, éteres, cetonas, alcoholes y  
sus mezclas.

Las nuevas composiciones pueden emplearse en la forma de composicio-  
nes de revestimiento claras y no pigmentadas, si se requiere, con solven-  
te para su conveniencia de aplicación o pueden estar pigmentadas, utili-  
zando proporciones bien conocidas en el arte con pigmentos comúnmente  
empleados en el arte de los revestimientos, tales como óxidos, sulfúros,  
sulfatos, silicatos, y cromatos, metálicos, azúles de fierro, colores

262036



orgánicos y pigmentos de escamas metálicas. Tal como en el caso de otros materiales de secado al aire, algunos pigmentados retardan el secado.

Normalmente éstos deben evitarse en las composiciones de revestimiento formuladas para secarse a las temperaturas ordinarias pero el efecto retardador puede disminuirse a un mínimo mediante el secado formado o mediante la incorporación de aditivos adecuados.

Los dioxolanos insaturados pueden proporcionar el total componente orgánico formador de películas de las nuevas composiciones, o pueden mezclarse con otros bien conocidos formadores de películas tales como aceites vegetales, resinas alquídicas modificadas con aceites, barnices de oleofinas, resinas alquiladas de urea-aldehído, resinas alquiladas de melamina-aldehído, resinas poliepoxiolihidroxílicas, resinas acetiladas de fenil-aldehído, nitrato de celulosa, acetato de celulosa, butirato de acetato de celulosa, polímeros y copolímeros de compuestos vinílicos y vinilidénicos tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acetato de vinilo, ácidos acrílico y metacrílico, y sus ésteres, estireno, butadieno, y otros semejantes; elastómeros tales como neopreno, hules de estireno-butadieno, hules de acrilonitrilo-butadieno y hules de isobutileno-isopreno; poliuretanos y siliconas.

Otros ingredientes comunes de las composiciones orgánicas formadoras de película pueden en la forma y en las proporciones bien conocidas en el arte. Estos incluyen plastificadores, catalizadores, endurecedores, agentes contra la separación y agentes superficialmente activos.

Las composiciones claras no pigmentadas de esta invención pueden hacerse por simple mezcla de los ingredientes. Cuando se comprende pigmentación, se requiere un paso de molienda o dispersión de pigmento convencional.

Las nuevas composiciones de esta invención son útiles para proteger y/o decorar artículos hechos de materiales tales como la madera, el metal, la cerámica, la piel y la tela. Las nuevas composiciones pueden aplicarse

262036



por cualquier método conveniente, tal como brocheo, aspersión, inmersión  
 escurrimiento y revestimientos con rodillos, seguido por un secado nor-  
 mal al aire mediante la simple exposición al aire a temperatura ambiente  
 o a temperatura atmosférica o mediante secado forzado a una temperatura  
 5 conveniente superior a la temperatura ambiente, pero inferior a una tem-  
 peratura a la cual ocurren resultados objetables de descomposición u  
 otros resultados objetables.

Los siguientes ejemplos ilustran los principios y la práctica de esta  
 invención, pero no se pretende que limiten su alcance. A menos que se  
 10 especifique en otra forma, las partes y los porcentajes se dan en peso.

EJEMPLO I

Partes en Peso

2,4,5-trivinil-1,3-dioxolano	100.00
butil-ftalato de cobalto, (10.9% de cobalto)	0.46

Una composición formadora de película, de secado al aire, de esta in-  
 vención, se prepara mezclando los dos componentes anteriormente especi-  
 ficados, en las proporciones indicadas hasta que la sal de cobalto se  
 disuelve completamente en el dioxolano. El cobalto, calculado como metal,  
 20 está presente en la proporción de aproximadamente 0.05% en peso del dio-  
 xolano.

Se prepara un delgado revestimiento estirando una pequeña muestra de  
 esta composición bajo una espátula (espacio de 61 micras) sobre una su-  
 perficie limpia de vidrio y exponiendo el revestimiento húmedo a la tem-  
 25 peratura del aire ambiente. Aproximadamente en 3 horas el revestimiento  
 se seca y se endurece lo suficiente para manipularse sin daños. Se hace  
 claro y se adhiere bien al substrato. Se preparan revestimientos similares  
 sobre madera y metal mediante la misma técnica. Los revestimientos resul-  
 tantes se encuentran duraderos cuando se exponen a la intemperie. En el  
 30 caso de la madera y de los artículos metálicos, los revestimientos prote

262036



gen los substratos contra los daños debidos a la intemperie.

EJEMPLO 2

5 Se prepara un pigmentado de composición análoga a la del ejemplo I, que ilustra los productos pigmentados, anteriormente mencionados, de esta invención, simplemente moliendo 60 partes en peso de pigmento de dióxido de titanio en 100 partes en peso del dioxolano y 100 partes de tolueno hasta que se obtiene una dispersión uniforme. Se disuelven 0.46 partes de sal de cobalto en esta composición mediante mezclado. El producto blanco resultante puede rociarse para dar revestimientos que se secan al aire apróximadamente en 3 horas y que son duros, fuertes y resistentes a la intemperie.

10 Pueden utilizarse otros pigmentos, según se estableció anteriormente, en lugar de la totalidad o de parte del dióxido de titanio en este producto. Pueden emplearse muchos de los pigmentos coloreados en proporciones considerablemente menores y produciendo todavía un poder cubriente adecuado a los espesores normales de los revestimientos.

15 Otros ejemplos de composiciones de esta invención aparecen en el siguiente cuadro en donde se tabulan las proporciones en peso de los componentes esenciales. También se encuentran tabulados los tiempos, (en horas), requeridos para que una composición no pigmentada se seque al aire hasta la etapa libre de adherencia y el tiempo (en minutos) durante el cual ciertos revestimientos se secan frzadamente como sustituto de la exposición prolongada al aire a la temperatura ambiente. Para el horneado la temperatura de secado forzado es meramente una temperatura conveniente la de 150°C. Pueden emplearse temperaturas superiores con tiempos correspondientemente más largos y viceversa. Además, si se desea, puede lograrse una pigmentación tal como en el ejemplo 2. Todas las composiciones se aplican mediante un método convencional, v.gr; brocheo, escurrimiento, revestimiento con rodillos, esparsión o inmersión, y todos los revestimientos secados resultantes tienen propiedades generalmente similares a los productos de los ejemplos anteriores.

262 36



CUADRO I

Ej.	DIOXOLANO (Registrado como el prefijo del término <u>1,3-dioxolano</u> )	Sal de cobalto	Porcentaje de cobalto con base en el dioxolano	Horas a la tempe- ratura ambiente para secarse	Minu- tos a 150°C	
3	4-isopropenil-5-vi- nil-2-butil	octoato	0.07	10	30	
5	4	4-vinil-2-isopropenil	Butilfta- lato	0.7	3	-
5	5	4,5-diisopropenil-2-be- ta-fenil vinil	naftenato	1.0	14	30
6	6	4-vinil-5-isopropenil -2-(alfa, beta dicloroe- til)	naftenato	1.0	14	30
7	7	4-isopropenil-5-fenil -2-vinil	octoato	0.8	15	30
10	8	4-vinil-5-propenil-2- isopropenil	butilftala to	0.07	4	30
9	9	4-isopropenil-5-beta (2'-fural) vinil-2-vinil	butilftala to	0.5	9	15
10	10	4,5-divinil-2-propenil	naftenato	0.09	4	-
11	11	4-isopropenil-5-vinil-2- beta(2'-fural) vinil	butilftala to	0.05	12	15
12	12	4-vinil-5 beta-fenilvi- nil-2-isopropenil	octoato	0.1	14	30
13	13	4-isopropenil-5-vinil -2-tetrahidrofenil	octoato	0.1	12	30
15	14	4,5-divinil-2-fenil	butilftala to	0.3	15	30
15	15	4-isopropenil-5-(2'-fu- ril)-2-vinil	butilftala to	0.3	9	15
16	16	4-vinil-5-biciclohepta- dienil-2-isopropenil	Linoleato	0.1	10	30
17	17	4-isopropenil-5-vinil -2-tetrahidrofenil	octoato	0.2	10	30
18	18	4,5-diisopropenil-2- dihidropiranil	butilftala to	0.2	10	30
20	19	4-isopropenil-5-vinil-2- (2'-fural)	butilftala to	0.09	10	15
20	20	4,5-divinil-2-metil	butilftala to	0.3	9	-
21	21	4,5-divinil-2-biciclo- pentadienil	butilftala to	0.3	14	30
22	22	4,5-divinil-2-nonil	butilftala to	0.3	10	-
23	23	2,4,5-triisopropenil	butilftalato	0.7	6	15

25

Es aparente que pueden realizarse muchas modalidades ampliamente diferentes de esta invención, sin separarse del espíritu y alcance de la misma, y, por lo tanto, no se pretende que ésta esté limitada excepto como se indica en las cláusulas anexas.

REIVINDICACIONES

30

En resumen: La Patente de Invención que se solicita recaerá sobre las

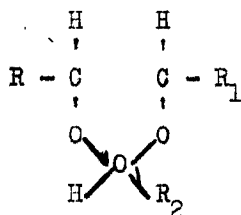


262036

reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento para preparar una composición formadora de película de secado al aire, caracterizado porque un secador de cobalto es mezclado con un dioxolano insaturado que tiene la fórmula estructural:

5



en la cual R es un radical de la clase que consiste de vinilo e isopropenilo, R<sub>1</sub> es un radical de la clase que consiste de hidrógeno, vinilo, propenilo, isopropenilo, beta-fenilvinil, beta-(2-furil)-vinilo, fenilo, 2-furilo y bicicloheptadienilo, y R<sub>2</sub> es un radical de la clase que consiste de alquilo saturado C<sub>1</sub> - C<sub>9</sub> alquilo, vinilo, propenilo, isopropenilo, beta-fenilvinilo, beta-(2-furil)-vinilo, fenilo, tetrahidrofenilo bicicloheptadienilo, 2-furilo, dihidropirano, y dicloroetilo, por lo menos uno de los radicales R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> tienen un radical de la clase que consiste de vinilo e isopropenilo con lo cual se obtiene una composición formadora de película conteniendo como componente formador de la película único o esencial dicho dioxolano no saturado.

10

15

20

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho dioxolano es 2,4,5-trivinil-1,3-dioxolano.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho dioxolano es 4-vinil-2-isopropenil-1,3-dioxolano.

25

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho dioxolano es 4,5-divinil-2-propenil-1,3-dioxolano.

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho dioxolano es 4-vinil-5-propenil-2-isopropenil-1,3-dioxolano.

6ª.- Un procedimiento según la cláusula 1, caracterizado porque dicho dioxolano es 2,4,5-triisopropenil-1,3-dioxolano.

30

7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque



262036

dicho dioxolano es 4-isopropenil-5-(2'-fúril)-2-vinil-1,3-dioxolano.

8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho dioxolano es 4-isopropenil-5-beta-(2'-fúril-vinil-2-vinil-1,3-dioxolano.

5 9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho dioxolano es 4,5-divinil-2-metil-1,3-dioxolano.

10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho secador de cobalto se encuentra presente en una proporción equivalente a 0.0005%-3% de cobalto con base en dicho dioxolano.

10 11ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho secador de cobalto es el miembro de la clase que consiste de octoato, oleato, linoleato, naftenato y resinato de cobalto, y sales de cobalto de ésteres parciales de ácidos dicarboxílicos.

15 12ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición contiene además un pigmento.

13ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición contiene además un solvente para dicho dioxolano.

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

20 "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION FORMADORA DE PELICULA DE SECADO AL AIRE".

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

Madrid, 27 octubre 1.960

25

ALFONSO UNGRIA