

File Number JAS-17705
Arthur H. Ahlbrecht y Norman J. Monson

276659



13 JUN 1962

276659

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 19 de Abril de 1.962, con el nº 276.659

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY,
entidad norteamericana, establecida en 900 Bush Avenue,
Saint Paul, Minnesota, Estados Unidos de América, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE
RESINAS MODIFICADAS"

=====

Este invento se refiere a nuevas y útiles resinas
que contienen fluor y a su método de preparación. En un
aspecto, este invento se refiere a composiciones de re-
sinas modificadas y a su uso en barnices, lacas, pintu-
ras y varias composiciones de revestimiento.

5

Se sabe ya que los compuestos fluorocarbonados co-
munican repelencia frente al agua y al aceite a varios
materiales, y que se han usado para tratar materiales,
tales como tejidos, cuero, madera, kapoc, papel, pieles,
asbesto, ladrillos, hormigón, metales, productos cerámi-

10

276659



cos, plásticos, esponjas y yeso. Se han preparado po-
 límeros altamente fluorados conteniendo una cadena per-
 fluorocarbonada unida a la cadena de polímero a través
 de un grupo sulfonado, por polimerización de ácido vi-
 5 nílico de ésteres vinílicos y ésteres alílicos de ácido
 perfluoroalcanosulfonamidoalquilenomonocarboxílicos, se-
 gún se describe en la patente americana 2.841.573, y por
 polimerización de adición vinílica de ésteres acrilato
 y ésteres metacrilato de perfluoroalcanosulfonamidoalca-
 10 noles, según se describe en la patente americana 2.803.615
 Sin embargo, como tales polímeros altamente fluorados so-
 lamente pueden disolverse en disolventes fluorados caros,
 a concentraciones relativamente pequeñas, su uso en la-
 cas, barnices, y pinturas está excluido para todas las
 15 aplicaciones prácticas.

Así, pues, un objeto de este invento es propor-
 cionar una composición de resina fluorada que puede
 disolverse en disolventes hidrocarbonados corrientes.

Otro objeto de este invento es proporcionar un
 20 barniz o esmalte, claro o pigmentado, que puede secar-
 se dando un revestimiento resistente al agua y a los
 aceites.

Otro objeto más de este invento es proporcionar
 mas medios para la incorporación química de cantidades
 25 de compuestos fluorocarbonados saturados en varios sis-
 temas de resinas, con o sin el uso simultáneo de reac-
 ciones de adición de tipo vinílico.

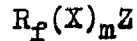
Los objetos anteriores y otros se logran incorpo-
 rando en una resina soluble en disolvente, que tenga
 30 grupos hidroxilo, carboxilo, isocianato, o epoxi disponi-

276659

13



bles (p.ej. un poliéster, epoxirresina, o poliuretano)
en cantidad desde 1, aproximadamente, hasta 25, aproxi-
madamente, % en peso, calculado con relación al peso
total de resina, de un reaccionante fluorocarbonado que
5 tenga la fórmula



donde R_F es un radical perfluoroalifático (incluyendo
perfluorocicloalifático según se define y utiliza aquí)
10 que tiene desde 1 a 18, aproximadamente, átomos de car-
bono preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono, X es
 $-SO_2NR'$ o $-CNR'$, m es 0 o 1, Z es $-R^2CH_2OH$, o $-R^2COH$,
donde R^2 es un radical alquileo (es decir, $-C_nH_{2n}-$) o
alquenileno (es decir, $-C_nH_{2n-2}-$). (incluyendo sus de-
15 rivados sustituidos) que tiene de 1 a 18 átomos de car-
bono, usualmente de 1 a 12 átomos de carbono, y R' es
hidrogeno o un radical alcoholo que tiene de 1 a 12 áto-
mos de carbono, preferiblemente de 1 a 6. Basado en la
incorporación del radical perfluoroalifático al siste-
20 ma de resina, el contenido de fluor elemental total
introducido en la resina final es entre 0,5, aproxima-
damente, y 20, aproximadamente, por ciento, en peso, del
total de sólidos de resina. Una proporción de fluor ele-
25 mental considerablemente mayor tiende a influir de modo
desfavorable en las propiedades de secado al aire y en
la solubilidad de los productos de resina modificados
en los disolventes hidrocarbonados corrientes, disminu-
yendo por tanto su utilidad en barnices, lacas, pinturas
y otras composiciones de revestimiento a base de disol-
30 ventes. Sin embargo, también es posible disolver algunos

276659

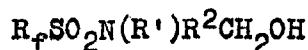


de los productos de resina modificados en otros disolventes seleccionados, e igualmente dispersarlos, o bien, con los productos más solubles en agua, solubilizarlos en agua.

5 Estos reaccionantes fluorocarbonados se combinan químicamente con las resinas arriba mencionadas y de este modo quedan incorporados en ella. Esto puede lograrse mediante la condensación de sus grupos hidroxilo o carboxilo con grupos carboxilo e hidroxilo disponibles en el sistema de resina para formar un enlace éster o radical puente, o por medio de la adición de sus grupos hidroxilo o carboxilo a un anillo oxirano (dando éste como resultado un enlace éster), o por la adición de sus grupos hidroxilo o carboxilo a un grupo isocianato para formar un enlace uretano y un enlace amida, respectivamente. La reacción de estos ácidos fluorocarbonados y alcoholes en tales sistemas de resina se realiza de una manera análoga a la empleada corrientemente con componentes que contienen hidroxilo o carboxilo no fluorados.

Entre los alcoholes monofuncionales útiles en este invento figuran las N-alcohol perfluoroalcano-sulfonamidas descritas en la patente americana 2.803.656, que tienen la fórmula general.

25



donde R_f es un grupo perfluoroalcoholo (incluyendo perfluorocicloalcoholo) que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, R^2 es un radical alquileo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, R^1 es un radical alquileo que tiene de 1

276659



- 1 a 12 átomos de carbono y R' es un átomo de hidrógeno o un grupo alcoholo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono. Estos alcoholes monofuncionales se preparan por reacciones de un éster acetato de halohidrina con una sal sódica o potásica de la correspondiente perfluoroalcanosulfonamida. Entre los alcoholes ilustrativos figuran los siguientes:
- 5 N-etil N-etanol perfluorooctanosulfonamida,
N-hexil N-etanol perfluorooctanosulfonamida,
10 N-propil N-etanol perfluorooctanosulfonamida,
N-etil N-etanol perfluoroetanosulfonamida,
N-etil N-etanol perfluorododecanosulfonamida,
N-hexadecil N-etanol perfluorooctanosulfonamida,
N-etil N-etanol perfluorociclohexiletanosulfonamida,
15 N-propil N-etanol perfluorobutilciclohexanosulfonamida,
N-etil N-etanol perfluoro-4-dodecilciclohexanosulfonamida,
N-etil N-etanol perfluoro-2-metilciclohexanosulfonamida,
N-etil N-hexanol perfluorooctanosulfonamida,
N-metil N-undecanol perfluorooctanosulfonamida,
20 N-metil N-butenol perfluorobutanosulfonamida,
N-etanol perfluorooctanosulfonamida, etc.

Entre otros alcoholes monofuncionales útiles figurarán las N-alcanol perfluoroalcanocarboxamidas de la fórmula $R_fCN(R')R^2CH_2OH$ según se describe en la patente americana 2.764.602, p.ej. N-etanol perfluoroheptanocarboxamida, que puede prepararse haciendo reaccionar la alcanolamina con el correspondiente éster del ácido perfluoroalcanocarboxílico, calentando a reflujo en un disolvente y extrayendo el producto.

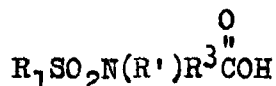
30 Aún otros alcoholes útiles incluyen los alcoholes

276859



perfluoroalcohol-sustituídos de la fórmula $C_nF_{2n+1}CH_2OH$,
 donde n es 3 a 12 (p.ej. $C_3F_7CH_2OH$), descrito en la
 patente americana 2.666.797, y de la fórmula $R_f-(CH_2)_m-$
 OH donde R_f es un radical perfluoroalcohol que tiene
 5 de 3 a 12 átomos de carbono y m es un entero de 3 a 12
 (p.ej. $C_8F_{17}CH_2CH_2CH_2OH$, $C_3F_7CH_2CH_2CH_2OH$, $C_8F_{17}CH_2CH_2-$
 $CH_2CH_2CH_2OH$, etc) descritos en la patente americana nú-
 mero de serie 677.229, depositado el 9 de Agosto de 1957.
 que se agrega aquí como referencia. Los alquenoles per-
 10 fluoroalcohol-sustituídos pueden emplearse también, es
 decir, $C_nF_{2n+1}(C_mH_{2n+1}(C_mH_{2m-2})OH$ donde n es 1 a 18 y
 m es 1 a 18, preferiblemente 1 a 12, p.ej. $C_8F_{17}CH=CHCH^2OH$
 que están descritos en la patente americana número de
 serie 677.229, depositada el 9 de agosto de 1957. Entre
 15 otros alcoholes monofuncionales útiles figuran las N-(po-
 lioxa-alcohol)-perfluoroalcanosulfonamidas de la patente
 americana 2.915.554 tal como $C_8F_{17}SO_2N-C_2H_4-(OCH_2CH_2)_{13}-$
 CH_3
 OH, $C_8F_{17}SO_2NH-(CH_2)_3-(OCH_2CH_2)_3-OH$, $C_8F_{17}SO_2N-C_2H_4-$
 20 C_2H_5
 $(OCH_2CH_2)_{10}OH$, etc.
 CH_3

Los reaccionantes fluorocarbonados conteniendo car-
 boxilo incluyen los ácidos perfluoroalcanosulfonamidoal-
 25 quilenocarboxílicos monofuncionales de la patente america-
 na 2.809.990, que tienen la fórmula general:



donde R_f es un grupo perfluoroalcohol (incluyendo per-
 30 fluorocicloalcohol) que tiene de 4 a 12 átomos de carbo-

276359



no, R' es hidrógeno o un grupo alcohol que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y R³ es un grupo alquileo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono. Estos ácidos pueden obtenerse preparando una perfluoroalcanosulfonamida, convirtiendo ésta en una sal sulfonamida, convirtiendo esta última en un éster del ácido deseado e hidrolizando el éster para formar el ácido. Entre los ácidos ilustrativos figuran los siguientes:

- 5 N-etil N-perfluorooctanosulfonilglicina,
- 10 N-perfluorooctanosulfonilglicina,
N-perfluoropentanosulfonilglicina,
N-perfluorodecanosulfonilglicina,
Acido 3-(perfluorooctanosulfonamido) propiónico,
Acido 11-(N-metil N-perfluorooctanosulfonamido) hendecanóico,
- 15 Acido 18-(N-metil N-perfluorooctanosulfonamido)esteárico,
Acido 11-(N-etil N-perfluorooctanosulfonamido) hendecanóico,
- N-etil N-perfluorociclohexilsulfonilglicina,
- 20 N-etil N-perfluorociclohexiletanosulfonilglicina,
N-butil N-perfluoro-4-dodecilciclohexanosulfonilglicina,
N-etil N-perfluoro-2-metilciclohexanosulfonilglicina,
N-hexil N-perfluorooctanosulfonilglicina,
N-etil N-perfluorobutanosulfonilglicina, etc.

- 25 Otros reaccionantes fluorocarbonados que contienen carboxilo incluyen los ácidos perfluoroalcanocarboxamidoalquilenocarboxílicos monofuncionales, p.ej. $C_7F_{15}CNH(CH_2)_3$ COOH, que puede prepararse de la manera siguiente: sobre una solución de 14,3 gramos (0,11 moles) de -amino-
- 30 butirato de etilo en 100 cc. de éter se añaden 43,2 gra-



276659

mos (0,1 moles) de $C_7H_{15}COOC_2H_5$. Después de dejar la
mezcla en reposo durante la noche, se elimina el di-
solvente bajo presión reducida. El éster etílico resul-
tante se hidroliza calentando en solución diluida de hi-
5 dróxido sódico, y el producto ácido se precipita acidi-
ficando con ácido clorhídrico diluido.

Entre otros reaccionantes fluorocarbonados que
cortienen también carboxilo, figuran los ácidos alifá-
ticos perfluorosustituídos, descritos en la patente ame-
10 ricana 2.951.051, tal como $C_8F_{17}CH_2CH_2CH_2CH_2COOH$, ácido
5-perfluorobutilpentanóico, ácido 11-perfluorooctil-
herdecanóico, etc, así como los ácidos perfluoroalcano-
alifáticos insaturados, p.ej. $R_FCH=CH-(CH_2)_7CH_2CO_2H$,
descrito igualmente en la patente americana, 2.951.051.

15 Estos reaccionantes fluorocarbonados pueden intro-
ducirse durante la preparación de la resina o pueden ha-
cerse reaccionar con anillos oxirano disponibles o con
puntos hidroxilo, carboxilo o isocianato libres sobre la
resina parcial o totalmente polimerizada. Cuando las pro-
20 porciones de los reaccionantes respectivos se seleccio-
nan para proporcionar un exceso de grupos hidroxilo dis-
ponibles, se emplean preferiblemente los reaccionantes
fluorocarbonados arriba mencionados que tengan grupos
carboxilo sustituidos. Sin embargo, los alcoholes fluo-
25 rocarbonados conteniendo hidroxilo pueden utilizarse en
dichas circunstancias, si se hacen reaccionar con ácidos
dicarboxílicos en proporción tal que formen el correspon-
diente semi-éster, luego se condensa el semi-éster re-
sultante con los grupos hidroxilo disponibles en el sis-
30 tema. Se prefiere el primer procedimiento porque da como

276659 18



resultado un mínimo de enlaces éster que pueden tender a hidrolizarse por exposición prolongada a la humedad. Cuando existe en el sistema un exceso de grupos isocianato o carboxilo, los reaccionantes fluorocarbonados alcohólicos o conteniendo hidroxilo del tipo mencionado arriba, se emplean preferiblemente, aunque pueden usarse los fluorocarburos conteniendo carboxilo, si se forma primero el semi-éster con un polihidroxi compuesto, p.ej. trimetilolpropano, etilenoglicol, etc.

10 En general, las resinas que se modifican de acuerdo con este invento tienen que ser solubles en disolvente, es decir tienen que ser solubles en xileno o metil-etilcetona a 21.1°C hasta la amplitud de 25% en peso, o más cuando están en forma no modificada. Por consiguiente, se prefiere mantener el peso molecular promedio general de las resinas no modificadas por debajo de un máximo de 5.000 aproximadamente, usualmente, por debajo de 3.500. Estas resinas se preparan a partir de un sistema reactivo que contiene compuestos capaces bien sea de polimerización de condensación o bien de polimerización de adición no vinílica inter se y que contienen además grupos disponibles reactivos con hidrógeno activo en exceso con respecto al que se necesita para dicha condensación o polimerización de adición no vinílica.

25 También pueden modificarse con los reaccionantes fluorocarbonados de este invento las resinas poliéster que tienen grupos carboxilo o hidroxilo disponibles. Las resinas poliéster, tal como aquí se emplean, incluyen las resinas alquídicas, y los reaccionantes pueden ser saturados o insaturados. Como los poliésteres lineales

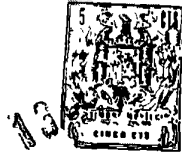
30

278659 13



se producen por reacción de un ácido dibásico y un glicol, los únicos sitios reactivos para incorporación química de los reaccionantes fluorocarbonados son los extremos de la cadena lineal. En tales casos, los reaccionantes fluorocarbonados monofuncionales sirven como agentes acabadores de cadena cuando se incluyen en la mezcla reaccionante, limitando así el peso molecular del producto resinoso. Si el reaccionante fluorocarbonado se añade después de las últimas fases de la polimerización o durante las mismas, pueden realizarse los pesos moleculares elevados, aunque de este modo se rebaja correspondientemente el máximo de porcentaje de fluor en la resina modificada. Lo mejor es incluir un alcohol o ácido polifuncional que tenga por lo menos tres grupos alcohólicos o ácidos p.ej. glicerol, pentaeritritol, ácido trimésico, ácido tricarbálico, etc; entre los reaccionantes para proporcionar puntos reactivos a lo largo de la cadena lineal, tanto para conseguir el enlace cruzado como para la esterificación con los ácidos o alcoholes fluorocarbonados. Pueden usarse, por ejemplo, anhídrido ftálico con los alcoholes funcionales elevados tal como glicerol para producir resinas que tengan estructura de enlace cruzado. Pueden modificarse convenientemente las propiedades de la resina usando con una mezcla de alcoholes o ácidos. Por ejemplo, si un ácido (o anhídrido) tal como el anhídrido ftálico es reemplazado por un ácido graso de cadena relativamente larga, tal como ácido láurico o linoléico, la distancia entre los puntos reactivos o susceptibles de enlace cruzado se hace mayor resultando una resina más blanda. Si se usan los glicoles más altamente solu-

273359 27662



bles, la resina puede tener grados variables de solubilidad o dispersibilidad acuosas.

Las resinas alquídicas son poliésteres que frecuentemente se modifican con aceites, con aceites secantes, semi-secantes y aceites no secantes, para mejorar la flexibilidad. Entre los alquidos secantes al aire figuran buenos aceites secantes tales como aceite de linaza y aceite de ricino deshidratado, y el aceite de soja semi-secante es útil en alquidos cortos y medios de aceite. Además, los poliésteres que contienen ácidos insaturados, tales como maléico o fumérico, pueden modificarse haciendo reaccionar insaturados tales como estireno, metacrilato de metilo, acrilato y metacrilatos fluorados (p.ej. los que se describen en la patente americana número 2.803.615), ésteres vinílicos fluorados (p.ej. los que se describen en la patente americana número 2.841.573), con la insaturación poliéster para aumentar la dureza de la resina. El método para la preparación de tales poliésteres tanto en forma modificada como no modificada es bien conocido y no necesita explicarse aquí, los ejemplos 3, 4, 9 y 10, que se dan aquí ilustran poliésteres modificados con los reaccionantes fluorocarbonados de acuerdo con este invento.

Las epoxirresinas, de las que pueden servir como tipo el éster diglicidilo de bisfenol A y sus homólogos superiores, tienen una estructura en cadena que contiene oxígeno éter, grupos hidroxil reactivos y pueden contener también grupos epoxi. Tales resinas se modifican frecuentemente con anhídridos o ácidos particularmente ácidos grasos monobásicos y vegetales, por reacción con los gru-

276859



pcs hidroxilo o los grupos epoxi, para dar resinas epoxi-éster adecuadas para un uso particular, p. ej. en revestimientos que secan al aire. Empleando los ácidos fluorocarbonados arriba descritos o un aducto 1:1 de
5 los alcoholes fluorocarbonados arriba descritos con un ácido dibásico (p.ej. anhídrido ftálico) pueden prepararse epoxiésteres fluorados que tienen buena resistencia al agua y a los aceites sin sacrificar propiedades convenientes de película. Igualmente, la reacción de
10 los alcoholes fluorocarbonados directamente con los grupos epoxi transcurre rápidamente en presencia de catalizadores, como con la reacción análoga usando alcoholes no fluorados ordinarios. En una realización ilustrativa preferida, puede hacerse reaccionar una resina epoxi
15 líquida (el éster diglicidílico de bisfenol A) equivalente epoxi 170-190), en condiciones alcalinas, con cantidades estequiométricas de bisfenol A o de un ácido dicarboxílico saturado o insaturado (p.ej. difenico, adípico, o ftálico), una pequeña cantidad de aceite vegetal para control del tamaño molecular y la cantidad deseada de ácido fluorocarbonado, pudiendo esterificarse después los grupos hidroxilo residuales con nueva
20 cantidad de ácidos vegetales (p.ej. ácido aceite de linaza) hasta que se alcanza un índice de ácido bajo. Las epoxirresinas sólidas que pueden modificarse con los ácidos fluorocarbonados o aductos de alcohol pueden tener un peso molecular comprendido entre aproximadamente 500 y aproximadamente 5000 y tener equivalentes epóxido desde 350 a 2500 aproximadamente. Cuando la epoxi-resina esterificada contiene menos de 25 por ciento, apro-
30

276859



ximadamente, en peso, combinado de los reaccionantes fluor carbonados de este invento y además está parcialmente esterificada con ácido insaturado, la resina modificada tiene propiedades de secado al aire análogas a las de los alquílicos que secan al aire. Las cantidades mayores de los reaccionantes fluorocarbonados tienen que disminuir las propiedades de secado al aire y a influir desfavorablemente en la solubilidad de las resinas en los disolventes hidrocarbonados corrientes.

Las resinas de poliuretano pueden modificarse también con los reaccionantes fluorocarbonados arriba mencionados. Estas resinas se forman como productos de reacción de un diisocianato, tal como tolueno diisocianato, con un compuesto orgánico que tiene por lo menos dos átomos de hidrógeno activos por molécula, definiéndose "hidrógeno activo", según Zerewittinoff, en Ber. 40, 2025 (1906), JACS 49, 2818 (1927) y refiriéndose usualmente al hidrógeno de los grupos $-OH$, $-OOH$ y $-NH_2$. Pueden prepararse tanto poliuretanos lineales como de enlace cruzado, obteniéndose estos últimos por adición de un reaccionante trifuncional, tal como un poliéter triol (p.ej; el producto de condensación de óxido de propileno y 1,2,6-hexanotriol), al sistema de resina. Los reaccionantes pueden variarse para modificar las propiedades de la resina, y el reaccionante fluorocarbonado se agrega correspondientemente al sistema. Así, pues, en presencia de un exceso del radical isocianato, los reaccionantes fluorocarbonados monofuncionales de este invento, que contienen hidrógeno activo, se suman a los grupos isocianato disponibles en el sistema. Los alcoholes fluorocarbonados reac-

276659



cionan para formar un enlace uretano, y los ácidos fluo-
rocarbonados reaccionan para formar un enlace amida con
liberación de dióxido de carbono. Estos reaccionantes
fluorocarbonados pueden hacerse reaccionar primero con
5 diisocianato para formar el aducto 1:1, que puede lue-
go, a su vez, hacerse reaccionar con grupos hidroxilo
disponibles en el sistema de resina como medio alterna-
tivo para la adición. Si el derivado ácido fluorocar-
bonado se usa en exceso con relación a la cantidad re-
10 querida para la reacción adicional, puede efectuarse
también una esterificación directa con grupos hidroxilo
disponibles (por ejemplo, según se ha encontrado en un
poliéter triol), aunque la presencia de enlaces éster
no se prefiere de modo general a causa de un tendencial
15 a la hidrólisis. Pueden incluirse en el sistema resinoso
aceites que contengan hidroxilo, tal como aceite de rici-
no(pigmentado o claro), para aumentar, gracias a sus
grupos hidroxilo, los grupos isocianato disponibles,
o si se desea, pueden añadirse dichos aceites al siste-
20 ma exento de humedad antes del uso, para alargar la vi-
da en almacén. Estos sistemas pueden curarse al aire a
temperatura ambiente o pueden curarse más rápidamente a
temperaturas elevadas en presencia de humedad.

Los siguientes ejemplos servirán para ilustrar
25 el invento, pero, particularmente teniendo en cuenta
las muchas modificaciones obvias del mismo no tienen
carácter limitativo.

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra las resinas alquídicas modi-
30 ficadas fluorocarbonados de un tipo oxidante y una téc-

278659



nica para su preparación. El procedimiento por etapas es esencialmente una cochura alquídica típica, usando la destilación azeotrópica del agua en el procedimiento con disolvente bien conocido.

- 5 Un matraz de vidrio Pyrex, de 2 litros, provisto de termómetro, agitador y cabecera de destilación de reflujo, se cargó con 226 gramos de anhídrido ftálico, 95 gramos de N- etil perfluorooctanosulfonamido etanol 238 gramos de ácidos de aceite de ricino deshidratado
- 10 y 35 gramos de xileno. La mezcla se calentó con agitación a 160°C. y se mantuvo a esta temperatura durante una hora para asegurar una reacción prácticamente completa del alcohol fluorocarbonado. Luego se añadieron 129 gramos de glicerol (un exceso de 10%) y se aumentó
- 15 la temperatura a 190°C. El xileno y el agua de esterificación se calentaron a reflujo y se recogieron, y la temperatura subió a 210°C. El tratamiento total exigió 5 y 1/2 horas para alcanzar un índice de ácido de 10 basado sobre los sólidos de resina. Después de diluir el
- 20 producto resinoso con xileno hasta 50% de sólidos, se añadieron secativos metálicos (naftenato de cobalto y plomo) en concentración de 0,03% de cobalto metálico y 0,40% de metal plomo basado en el peso de sólidos del aceite para favorecer la oxidación del constituyente
- 25 aceitoso. Puede añadirse aproximadamente 10% en peso de sólidos de resina de melamina-formaldehido butilada para aumentar la dureza superficial, la resistencia a la alteración y las propiedades de flujo. El barniz resultante pudo aplicarse sobre una superficie metálica o de vidrio
- 30 por revestimiento de baño o rociado por una barra descen-

276359



dente y curando sobre las mismas calentando en aire a 149°C. Durante 15-45 minutos el barniz se pudo pigmentar fácilmente. El alcohol fluorado contenido en esta resina constituía el 15% de sólidos de resina y el ácido aceite oxidante C₁₈ constituía 40% en peso de sólidos de resina.

En una realización diferente, usando los mismos procedimientos empleados arriba, se agrega 12% de 1,1,9-trihidroxadecafluoro-1-nonanol, basado en el peso total de resina, al alquido anterior. Las cantidades respectivas de los ingredientes incluyen 226 gramos de anhídrido ftálico, 74 gramos de 1,1,9-trihidroxadecafluoro-1-nonanol, 238 gramos de ácidos de aceite de ricino deshidratado, 129 gramos de glicerol y 35 gramos de xileno.

Se prepararon otras resinas alquídicas modificadas con variaciones en el contenido de aceite así como en el tipo y cantidad de reaccionante fluorocarbonado. Los mismo que sucede con las resinas alquídicas ordinarias, la cantidad y tipo de disolvente usado para diluir la resina depende de la cantidad de ácido de aceite contenida en la resina. Por ejemplo, se usan disolventes alifáticos, tal como gasolinas y heptano para cantidades mayores de aceite, y se usan disolventes aromáticos tal como xileno y tolueno para contenido de aceite menor.

Ejemplo 2

Este ejemplo describe la preparación de una resina alquídica modificada fluorocarbonada que contiene ácidos de aceite de coco (40% en peso de sólidos de resina) tipo no oxidante a causa del bajo grado de insaturación de

276659



los ácidos de aceite de coco. Tales alquidos se formulan usualmente para reaccionar pasando a dar un índice de ácido relativamente alto (50 a 100), y luego se aumenta el enlace cruzado con una resina reactiva, p. ej.

5 melamina-formaldehído butilada, con curado térmico. Los alquidos no oxidantes son notables por su ausencia de coloraciones perjudiciales al envejecer y por la elevada retención del brillo, y son más útiles en los esmaltes al horno blancos. Los alquidos no oxidantes modificados
10 fluorocarbonados pueden prepararse por el procedimiento del Ejemplo 1, en el que el alcohol fluorocarbonado se hace reaccionar con anhídrido ftálico antes de añadir el glicerol. Sin embargo, el siguiente procedimiento alternativo abarca la preparación de la resina alquídica (índice de ácido de aproximadamente 100 o mayor) y el calentamiento subsiguiente a reflujo con alcohol fluorocarbonado hasta que el índice de ácido rebajado indica una esterificación prácticamente completa del reaccionante fluorocarbonado.

20 Se cargó un matraz de vidrio Pyrex de 1 litro con 250 gramos de una resina alquídica (aceite no oxidante, índice de ácido 120, 80% de sólidos en acetato cello-solve) y 66 gramos de N-etil perfluorooctanosulfonamido etanol. La solución clara se calentó a reflujo durante 2
25 y 1/2 horas a 200°C. hasta que el índice de ácido era 48. Se añadieron 40 gramos de xileno y 164 gramos de una solución al 55% de sólidos de resina de metalimina-formaldehído butilada. El contenido final de sólidos era
30 70%. Las películas duras, lisas, preparadas por curado durante 45 minutos a 149°C., presentaron buena resisten-

273359



cia al aceite y a los productos químicos.

En los ejemplos de alquidos anteriores, pueden emplearse varios polioles en lugar de glicerol, incluyendo pentaeritritol, trioles, tetroles u otros polioles. Los ácidos fluorocarbonados correspondientes pueden sustituir a los alcoholes fluorocarbonados si la resina alquímica tiene grupos hidroxilo esterificables disponibles.

Ejemplo 3

Se modificó un sistema poliéster reactivo con los reaccionantes fluorocarbonados de este invento como sigue:

Un matraz de vidrio Pyrex de 1 litro, provisto de agitador, termómetro y cabecera de destilación de reflujo, se cargó con 222 gramos de anhídrido ftálico, 147 gramos de anhídrido maléico, 114 gramos de propilenglicol, 65 gramos de N-propil perfluorooctanosulfonamido etanol, y 10 gramos de tolueno. Después de calentar a 205°C y a reflujo calentar durante 2 y 1/2 horas, se recogieron 20 gramos de agua. La masa de reacción se enfrió después a 170°C y se agregó al sistema una cantidad adicional de 114 gramos de propilenglicol. Se aumentó la temperatura a 120°C, y se continuó el reflujo durante 2 y 1/2 horas hasta que el índice era 37. Cuando el poliéster se había enfriado a la temperatura ambiente, se añadió suficiente cantidad de estireno libre de inhibidor para dar una relación 1:1 en peso de poliéster/estireno. Se disolvió aproximadamente un gramo de peróxido de benzoilo en 99 gramos de sistema reactivo y se prepararon películas con una barra descendente. Después

276859



de curar durante media hora a 140°C, la película presentaba excelente resistencia al agua y al aceite. El reaccionante fluorocarbonado constituía 5 por ciento en peso del sistema poliéster estireno.

5 El poliéster reactivo (60 gramos) se disolvió también en 40 gramos de metacrilato de metilo y se copolimerizó análogamente en presencia de un catalizador de radical libre o iniciador (1% en peróxido de benzoilo). Las películas curadas resultantes eran análogas en cuanto a propiedades de resistencia al agua y al aceite, a las películas copolímeras de poliéster-estireno arriba citadas.

10 En los dos casos anteriores, la presencia del producto fluorado mejora la reacción del estireno y el metacrilato con el poliéster excluyendo aire y rebajando la velocidad de evaporación de los monómeros de estireno y metacrilato de la película.

Ejemplo 4

20 El alquido modificado fluorocarbonado del Ejemplo 1 puede estirenarse para mejorar propiedades tales como dureza superficial de la película y velocidad de curado al aire.

25 Un matraz de vidrio Pyrez, de 1 litro, provisto de embudo de gota, termómetro, agitador y refrigerante de reflujo se cargó con 320 gramos de una solución al 75% de la resina alquídica del Ejemplo 1 (40% aceite, 15% fluorocarburo) en xileno. Después de calentar a 90°C., se añadieron lentamente 104 gramos de estireno y 2
30 gramos de peróxido de benzoilo a lo largo de un periodo

278359 164



de 15 minutos. Luego se elevó la temperatura a 140°C. y se mantuvo durante una hora. Se añadió naftenato de cobalto (0,03% de cobalto basado en el peso de aceite) durante el descenso de la temperatura. El producto final
5 tenía un aspecto limpio, pardo claro, y presentaba excelente duración en almacén. Las propiedades de resistencia al aceite y al agua fueron excelentes.

Se disolvieron 60 gramos de la resina alquídica en metacrilato de metilo y se copolimerizaron con éste obteniéndose resultados análogos.
10

Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra un poliéster epoxi típico preparado a partir de una epoxirresina que tiene un peso
15 equivalente de aproximadamente 150 es decir, 280 gramos de ácido graso C₁₈ (equivalente 1,0) se necesitan para esterificar 150 gramos de epoxirresina. El reaccionante fluorocarbonado, N-etil perfluorooctanosulfonil glicina, proporciona un 5% de contenido de fluorocarbono basado
20 en los sólidos totales de resina. El constituyente aceite secante, ácidos de ricino deshidratados, constituían 43% de los sólidos de resina.

Un matraz de vidrio Pyrex, de 1 litro, provisto de agitador, termómetro y regadera de gas inerte, se cargó con 150 gramos de Ep 201 (ciclohexano carboxilato de
25 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil-3,4-epoxi-6-metilo; peso equivalente 150; producto de Unión Carbide Chemicals Co.), 128 gramos de ácidos de ricino deshidratados y 15 gramos de N-etil perfluorooctanosulfonil glicina. La
30 mezcla se calentó a 180° C; agitando, y la reacción se

273359



siguió mediante las determinaciones de índice de ácido. Al cabo de una hora, el índice de ácido era 10. El producto se dejó enfriar a temperatura ambiente, y se añadieron 33 gramos de xileno para dar 90% de sólidos.

5 Se añadió lentamente una solución catalítica de eterato de BF_3 en xileno (4,5 gramos de BF_3 en 213 gramos de xileno) a lo largo de un periodo de media hora. La concentración de sólidos al llegar este momento era 55%.

10 Se necesitó un baño de agua fría para mantener limitada de temperatura entre 25 y 30°C., durante un periodo de 1 hora con agitación. La adición de BF_3 efectúa la polimerización de los grupos hidroxilo y epoxi sin reaccionar residuales. Luego se añadió agua (1% basado en los sólidos) para hidrolizar los complejos boro-polímero que

15 se forman también durante la polimerización. Se añadió una cantidad adicional de xileno para rebajar el contenido de sólidos a 50%. El producto, un tanto lodoso, se trató con carbonato sólido (2% de sólidos) para mejorar el color y luego se filtró. Se introdujo naftenato de

20 cobalto (0,003% de metal cobalto basado en el espeso de aceite) y se prepararon películas sobre vidrio y metal con una barra descendente. Las películas resultantes curaron por calor y aire dando películas duras resistentes al agua y al aceite. Puede añadirse 10 por ciento

25 de una resina melamina-formaldehido para mejorar la dureza superficial de la película curada.

Ejemplo 6

Usando el mismo procedimiento y el mismo aparato

30 que en el ejemplo 5, se emplearon los siguientes reaccio-

278359



5 nantes: 245 gramos de epoxirresina (peso eq. 150), 180
gramos de ácidos de aceite de soja y 75 gramos de N-etil
perfluorooctanosulfonil glicina. El producto final con-
tenía 15% de reaccionantes fluorocarbonado basado en só-
lidos totales, y era de aspecto algo oscuro.

Ejemplo 7

10 El color oscuro del producto del Ejemplo 6 se
atribuyó al ácido fluorocarbonado glicina. Este ejemplo
ilustra el uso de un alcohol fluorocarbonado para conse-
guir propiedades mejoradas del producto.

15 Un matraz de vidrio Pyrex, de 1 litro, provisto
de agitador, refrigerante de reflujo y termómetro, se
cargó con 50 gramos de anhídrido succínico 288 gramos
de N-etil perfluorooctanosulfonamido etanol y 144 gra-
mos de tolueno. La solución, que tenía un índice de áci-
do inicial de 130, se calentó a reflujo a 115°C., duran-
te 3 y 1/2 horas, y luego se eliminó el tolueno por des-
tilación en vacío. El producto, en su mayor parte semi-
20 éster de ácido succínico, tenía un índice de ácido de
90. Se continuó el calentamiento, agitando, durante 1
y 1/2 horas más, virtualmente sin disolvente, hasta que
el índice de ácido final era de 78. El producto era un
sólido céreo blanco, duro, con un peso equivalente de
25 715 basado en el índice de ácido.

30 Usando el aparato y el procedimiento del Ejemplo 5,
se cargaron y se hicieron reaccionar 215 gramos de epoxi-
rresina (p.ej. peso equiv. 150), 146 gramos de ácido de
aceite de soja, y 83 gramos del derivado semi-éster suc-
cínico anterior. El producto final (55% de sólidos de

278359 13



xileno) tenía un color más claro, secaba más rápidamente y producía películas más duras que el producto del ejemplo precedente. El reaccionante fluorocarbonado constituía 15% de los sólidos finales.

5

Ejemplo 8

Este ejemplo ilustra las resinas poliuretano modificadas de este invento..

10 Un matraz de vidrio, seco, de 1 litro, con refrigerante de reflujo agitador, tubo de entrada de gas nitrógeno seco y termómetro, se cargó con 32,4 gramos de N-etil perfluorooctanosulfonamido etanol y 70,4 gramos de Niox Triol LK 380, trihidroxil poliéster (Peso molecular 440) preparado por reacción de óxido de propileno
15 con 1,2,6-hexanotriol (producto de Unión Carbide Chemical Co.). El alcohol fluorado se disolvió en el trihidroxil poliéster a 40°C. Mientras se mantenía la temperatura a 60°, se añadieron lentamente 76,2 gramos de tolueno diisocianato a lo largo de un periodo de 1/2 hora sobre la mezcla,
20 por medio de un embudo de gota, provisto de un tubo desecador. La temperatura de la mezcla de reacción se aumentó a 80°C., con un baño de agua caliente. Se añadió al matraz 66 gramos de acetato de etilo libre de agua para rebajar la viscosidad, (calidad uretano). Después
25 de mantener la temperatura, primero a 80°C., durante 3 horas y luego a 90°C, durante 1 a 1/2 horas, se diluyó el producto a 70% de sólidos en acetato de etilo y se descargó en un bote de lata cubierto con una capa de gas nitrógeno seco. El alcohol fluorocarbonado combinado
30 constituía 16% en peso de sólidos y la relación de iso-

276659



cianato a grupos hidroxilo era de 2,0.

Se mezcló aceite de ricino (79 gramos) en este producto (358 gramos) para dar un producto final con 50 % de sólidos y con una relación de isocianato a hidroxilo de 1,5. Este producto puede seguir durando a temperatura ambiente con humedad atmosférica a 175°C durante 30 minutos. Este producto contenía 12% en peso del alcohol fluorocarbonado.

Si se desea un esmalte pigmentado, puede pigmentarse el aceite de ricino con un pigmento de tipo esmalte corriente y diluirse con tolueno o xileno exento de agua para obtener la viscosidad apropiada. El producto final tenía buena duración en almacén y proporcionó una película con buena repelencia al aceite y al agua, particularmente si la relación de grupos isocianato a hidroxilo era de 1,0 a 1,9. El contenido de alcohol fluorocarbonado fué de aproximadamente 5 a 25 por ciento en peso de los sólidos totales de resina.

Ejemplo 9

En un matraz de 1 litro, de tres horas, provisto de agitador termómetro, tubería de entrada de gas nitrógeno, refrigerante de reflujo y embudo de gota se cargaron 250 gramos de alquido fluorado del Ejemplo 1 en solución al 50% de sólidos de xileno, y 5 gramos de una solución al 73% de hidroperóxido de cumeno. La solución alquido/peróxido se calentó gradualmente a 80°C. con agitación y con una corriente lenta de nitrógeno. Se añadieron lentamente 166 gramos de una solución al 50% (en metilisobutil cetona) de N-etil perfluorooctanosul-

276659



fonamidoetil metacrilato a una velocidad de 2-3 mililitros por minuto, y se aumentó lentamente la temperatura de la solución hasta reflujo (130°C) durante el periodo de adición de una hora. Una vez completada la adición, se mantuvo la temperatura de reflujo hasta que la viscosidad dejó de crecer (unas 6 - 7 horas). La resina, de color claro, se dejó enfriar, luego se almacenó. Se añadió naftenato de cobalto (solución al 6% a concentración de ión de cobalto 0,03% durante el descenso del calor. El contenido de fluorocarburo general final fue aproximadamente 55% (incluyendo 15% de reaccionante alcohol fluorado en el alquido fluorado del ejemplo 1). Las películas curadas a 178°C. durante 45 minutos eran duras, tenían excelente resistencia a la alteración y eran excepcionalmente lisas.

Ejemplo 10

Se disolvieron 20 gramos de N-etil perfluorooctanosulfonamidoetil metacrilato en 120 gramos de una solución al 50% (xileno) de un poliéster fluorado (15% alcohol fluorocarbonado), preparada a partir de una relación molar 1:1 de anhídrido maléico y ftálico esterificado hasta dar un índice de ácido de 35, con propilenglicol y N-etil perfluorooctanosulfonamido etanol. Se disolvió en la solución peróxido de benzoilo (16 gramos). El porcentaje de reaccionantes fluorocarbonados combinados totales fué 35%. Se coloran películas sobre vidrio y se curaron a 178°C. durante una hora. Las películas eran continuas, brillantes y no tan duras como las descritas en el Ejemplo 9.

276659



Se han examinado películas producidas a partir de las resinas fluorocarbonadas modificadas de este invento en cuanto se refiere a dureza de película, velocidad de curado al aire, resistencia a los disolventes y a los productos químicos, repelencia al agua y al aceite, duración en almacén, cualidades de resistencia a los agentes atmosféricos, y adherencia a varios sustratos. La Tabla I y II muestran algunas de estas propiedades en comparación con las resinas no modificadas primitivas. Los revestimientos producidos con las resinas modificadas fluorocarbonadas se considera que tienen un equilibrio satisfactorio de propiedades si tienen una dureza Sward de 15, pasan una prueba de flexibilidad sobre paneles de estaño cuando se envuelven alrededor de mandriles de 0,32 cm., tienen buena adherencia a vidrio y metal (es decir, no se levantan la película cuando araña), presentan buena resistencia a la alteración al rascar, dan buena resistencia a los disolventes, aromáticos y alifáticos, muestran buena resistencia química (p.ej. soluciones al 5% de hidróxido sódico, ácido clorhídrico, detergentes) y tienen un aspecto de película en general bueno. La acción de la intemperie se ha obtenido sobre varias resinas modificadas por fluorocarburos habiéndose obtenido los datos sobre alteración de película (es decir, pérdida de brillo, agrietamiento, pelado, alteración del color, etc) después de 1000 horas de exposición en el "weatherómetro" y 3½ meses de exposición al exterior. La resistencia al agua y al aceite de las películas se obtuvo por medición de los ángulos de contacto con disolventes polares y no polares.

278859



Los resultados de las pruebas indican que una cantidad comprendida entre aproximadamente 1 y 25 por ciento en peso basada en los sólidos totales de resina, preferiblemente de 7% a 15% de los ácidos fluorocarbonados y alcoholes aquí descritos produce resinas modificadas que cumplen satisfactoriamente los patrones arriba señalados. Dichas resinas modificadas fluorocarbonadas poseen resistencia mejor al aceite, al agua y a los disolventes que las resinas sin modificar. Pueden emplearse fácilmente en formulaciones corrientes de lacas, esmaltes y barnices. Los datos de la acción de la intemperie sobre películas obtenidas a partir de las mismas han demostrado que el contenido fluorocarbonado no comunica efectos perjudiciales sobre la duración de la película y en realidad, mejora la retención del brillo y también el aspecto en general. Cuando la resina se cura por oxidación de un aceite insaturado, el curado en aire a 23,8° C resultó algo más lento con la resina modificada fluorocarbonada pero la modificación de tipo de adición vinílica (p.ej. estirenación, metacrilación, etc) aumentó considerablemente la curabilidad al aire. Además, realizando dicha modificación con un éster vinílico fluorado, acrilato o metacrilato, puede elevarse el contenido fluorocarbonado total en el sistema de resina final hasta aproximadamente 50 por ciento, si se desea. Los poliésteres modificados fluorocarbonados, epóxidos y poliuretano de este invento son particularmente útiles en formulaciones de barnices y esmaltes destinadas al uso en casos en que se necesita resistencia al agua y a la suciedad arrastrada por el aceite p.ej. en acabados y rea-

278359



cabados para auto accesorios y en realidad de pintura industrial de aplicación general.

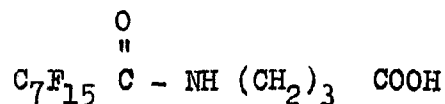
Ejemplo 11

5 Se preparó de la manera siguiente una resina al-
química de secado al aire que llevaba $C_8F_{17}(CH_2)_{10}COOH$
como parte fluorocarbonada. Usando un matraz de reac-
ción de 3 litros provisto de agitador mecánico, entra-
da de nitrógeno, termómetro y una columna Vigreux con
10 condensación del azeotrópo xileno/ agua y trampa, se
cargaron en la vasija de reacción aproximadamente 384
gramos de anhídrido ftálico, 230 gramos (incluyendo 10%
de exceso) de glicerol, 98 gramos de $C_8F_{17}(CH_2)_{10}COOH$,
200 gramos de ácidos grasos de linaza y 70 gramos de xi-
15 leno. La mezcla se calentó a reflujo con buena agitación
bajo una capa de nitrógeno. El reflujo comenzó a 150°C.
y comenzó a recogerse agua a unos 170°C. Se continuó el
reflujo durante aproximadamente 1 $\frac{1}{2}$ durante lo cual se
añadió lentamente una cantidad adicional de 180 gramos
20 de ácidos grasos de linaza. La temperatura subió gradual-
mente hasta 220°C. y se mantuvo, así hasta que se había
alcanzado un índice de ácido de 15. La resina clara se
diluyó con xilol (60 gramos) hasta 60% de sólidos des-
pués de que la temperatura había descendido a 145°C.
25 La resina tenía una viscosidad: Gardner de aproxima-
damente L y un color claro de aproximadamente 12. Una pe-
película que contenía los secativos usuales se dejó se-
car durante la noche y se secó totalmente en 2 días. La
película clara tenía un ángulo de contacto con aceite
30 de 60°.

276359 13



Pueden obtenerse resultados análogos reemplazando el ácido fluoro carbonado saturado por



Ejemplo 12

Se cargaron aproximadamente 144 gramos de anhídrido ftálico, 42 gramos de glicerol, 86 gramos de ácidos grasos de linaza refinado con alcali, 35 gramos de C_7F_{15} $\text{CNHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ y 20 gramos de xileno, en un matraz de reacción de 1 litro, de 3 bocas, equipado como se ha descrito en el Ejemplo 11. La mezcla se calentó a reflujo (aproximadamente 140°C) y se mantuvo así durante una hora aproximadamente añadiéndose entonces 42 gramos de glicerol y aumentando la temperatura hasta unos 170°C. Durante las tres horas siguientes, se añadió una cantidad adicional de 86 gramos de ácidos de linaza. La temperatura máxima alcanzada fué 215°C. El índice de ácido final sobre sólidos fué 25. La resina limpia, de color pardo claro, tenía una viscosidad Gardner de X como solución con 75% de sólidos en xileno y un color de 12. Una película de la solución al 75% conteniendo secativos corrientes se extendió sobre vidrio y se curó una hora a 121°C., después de lo cual la película estaba seca pero ligeramente pegajosa. Después se curó la película durante un tiempo adicional de una hora a 149°C, dando una película cauchoide, con un ángulo de contacto en hexadecano de 50°C.

Ejemplo 13

Se cargó un matraz de reacción, equipado como en

278859



los ejemplos anteriores, con 35 gramos de anhídrido ftálico, 23 gramos de glicerol, 41 gramos de ácidos de ricino deshidratado y 6 gramos de $C_8F_{17}CH=CHCH_2OH$. La mezcla se calentó a reflujo durante $3\frac{1}{2}$ horas hasta que se alcanzó un índice de ácido de 4,3. La viscosidad Gardner de la solución con 50% de sólidos en xileno fué E-F. Se extendió una película de 0,00762 cm. conteniendo los secativos corrientes, sobre vidrio, y se curó al aire durante 30 minutos con cocción subsiguiente a $149^{\circ}C$. durante una hora. Se obtuvo una película clara, dura, que dió un ángulo de contacto de gotita de hexadecano de 50° .

Ejemplo 14

Este ejemplo describe la incorporación química de $(C_8F_{17}SO_2 N(C_2H_5) CH_2CH_2OH)$ en una resina alquídica que puede dispersarse en agua para formar un sistema acuoso o puede disolverse también en disolventes orgánicos en vez de en dispersiones acuosas, si se desea.

Un matraz de reacción de 1 litro, provisto con un agitador mecánico, tubo de entrada de gas inerte, termómetro y una cabecera de azeotropo agua/xileno con condensador se cargó con 535 gramos de ácidos de linaza refinados, 185 gramos de pentaeritritol, 237 gramos de anhídrido ftálico, 112 gramos de polietilenoglicol (peso molecular promedio de 1540) y 70 gramos de xilenc. El calentamiento se efectuó con una camisa de calefacción y termostato. La mezcla se calentó bajo una caps de nitrógeno a $153^{\circ}C$. a cuya temperatura comenzó el reflujo. Empezó también a recogerse agua de esteri-

276859



5
10
15
20

ficación en el separador de azeotropo al llegar este momento. La temperatura se aumentó gradualmente a lo largo de un periodo de cuatro horas hasta una temperatura máxima de 243° C., recogiendo aproximadamente 62 cc. de agua de esterificación que se retiraba continuamente durante la reacción. Al llegar a este punto, el índice de ácido sobre base de los sólidos había caído a 25. El contenido de sólidos era aproximadamente 95% en xileno. Se cargó aproximadamente una mitad (500 gramos) de los sólidos alquídicos en otro matraz de reacción de tipo análogo. Se cargaron aproximadamente 86 gr. de $C_8H_{17}SO_2 N(C_2H_5) CH_2CH_2OH$ y 30 gr. de xilano en el matraz que contenía el alquido preparado. La mezcla se calentó a unos 100°C. para conseguir un buen mezclado; el índice de ácido sobre sólidos al llegar a este punto era 21. Se aumentó la temperatura de la solución a 220° C comenzando entonces el reflujo. La temperatura subió a 260°C. después de 2 horas (máximo). La temperatura bajó a 250°C y se mantuvo así durante una hora más. En este momento el índice de ácido de los sólidos de resina clara era 12.

25
30

Cuando la temperatura había caído a unos 90-100°C. se agregó el alquido lentamente sobre agua destilada caliente (unos 70°C.). agitada rápidamente, para formar una dispersión lechosa, espesa, de excelente estabilidad. El contenido de sólidos en agua fué de $50 \pm 1\%$ con una viscosidad Brookfield de 6000 cps. El alquido puede curarse en forma de películas con naftenato de cobalto o de manganeso (0,03% de metal basado en los sólidos aceitosos). La película seca al aire secará en un día y que-

276359



5 dará totalmente seca en varios días. La resina alquídica puede mezclarse con otros tipos de sistemas acuosos y látex. Las películas de alquido mismo o en mezclas con otras resinas presentan ángulos de contacto en aceite sobre película curada de 70° y mayores.

Otras modificaciones y realizaciones serán evidentes por la descripción anterior sin apartarse del alcance de este invento.

Tabla I

Descripción de resinas y propiedades

Resina	Porcien to fluor (&&)	Facultad de secado al aire	149° C. 45 min.
Alquilo ftálico(oxidación)	4	regular	excelente amarillo SL.
Alquido ftálico(oxidación)	8	regular	excelente amarillo SL.
Alquido ftálico(semioxidación)	13	buena	excelente sin amarillo
Alquido ftálico (no oxidación)	10	-	excelente sin amarillo
Epoxi poliéster (oxidación)	8	regular	excelente amarillo SL.
Alquido ftálico control(oxida- ción)	ninguno	buena	excelente amarillo SL.
Poliuretano	6	excelente	excelente (93,3°C) sin amarillo
Poliuretano	ninguno	excelente	excelente (93,3°C)
Alquido, estirenado	4	muy buena	excelente amarillo SL.
Poliéster-estireno 1% MEK (&&&) peróxido	4	regular	bueno

(&) Hexadecano;

(&&) El porcentaje de fluor (elemental) es aproximadamente igual a la mitad del peso del derivado fluorocarbónico;

(&&&) MEK= metiletilcetona.



278859

fisicas de las peliculas

<u>Angulo de contacto</u>		<u>aplicación</u>	<u>Propiedades</u>
<u>aceite</u> (&)	<u>agua</u>		
55°	90°	rociado, baño	equilibrio satisfactorio
65°	90°	rociado, baño	equilibrio satisfactorio
70°	90°	rociado, baño	equilibrio satisfactorio (excelente resistencia a los disolventes)
68°	90°	rociado, baño	equilibrio satisfactorio. (excelente resistencia a los disolventes)
65°	90°	rociado, baño	equilibrio satisfactorio
ninguno	60°	rociado, baño	equilibrio satisfactorio (resistencia regular a los disolventes)
45°	95°	rociado, baño	equilibrio satisfactorio (excelente resistencia a los disolventes)
ninguno	60°	rociado, baño	equilibrio satisfactorio
50°	90°	rociado, baño	equilibrio satisfactorio
50°	90°	rociado, revesti- miento en cortina	equilibrio satisfactorio

Tabla II

Acción de los agentes atmosféricos (

<u>Resina</u>	<u>Porcentaje de fluor</u>	<u>Exposición</u>
Alquido (oxidación)	4	ninguna
Alquido (oxidación)	4	"weatherómetro"
Alquido (oxidación)	4	exterior
Alquido (oxidación)	ninguno	ninguna
alquido (oxidación)	ninguna	"weatherómetro"
Alquido (oxidación)	ninguna	exterior

Los paneles anteriores se pigmentaron con dióxido de titanio, azul de ftalocianina o rojo de toluidina en porcentajes de 20% de PVC (concentración en volumen de pigmento).

(&) "Weatherómetro" 1000 horas, exterior St. Paul, Minn. 45° al Sur.

5 = excelente

4 = bueno

3 = regular

2 = pobre



270659

weatherómetro" y exterior) (&)

<u>Agrietado/ pelado</u>	<u>decoloración</u>	<u>brillo</u>	<u>aspecto general</u>
5	5	5	5
5	4	3	4
5	4	3	3
5	5	5	5
5	4	3	3
5	4	2	3

276359



5 Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, con fecha 10 de Mayo de 1.961, bajo el número 109.007 (parcial), se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

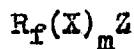
10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15

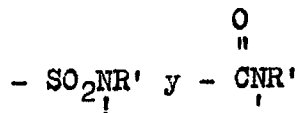
1º. - Mejoras introducidas en la fabricación de resinas modificadas que comprenden una resina soluble en un disolvente orgánico usual, que tiene unido a él de desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 25% en peso, basado en el peso de resina total, de un sustituyente fluorocompuesto que tiene la fórmula

20



25

en la cual R_f es un radical perfluoroalifático que tiene desde 1 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono. X está seleccionado del grupo que consisten en



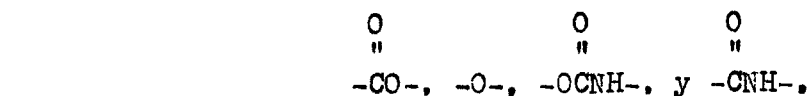
30

m está seleccionado del grupo que consiste en 0 y 1, R' está seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno y

272859

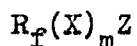


un radical alcohilo que tiene desde 1 a 12 átomos de carbono, y Z está seleccionado del grupo que consiste en R²CH₂OH y R²COOH, donde R² está seleccionado del grupo que consiste en radicales alcohileno y alqueni-
 5 leno que tienen desde 1 a 18 átomos de carbono, efectuándose dicha unión a través de un radical puente seleccionado del grupo que consiste en

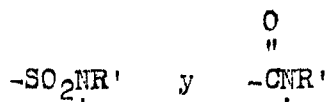


siendo el contenido de fluor elemental de dicha resina modificada atribuido al radical R_F, de 0,5 hasta aproximadamente 20% en peso de resina total.

22. - Mejoras introducidas en la fabricación de
 15 resinas modificadas que comprenden una resina seleccionada del grupo que consiste en una resina de poliéster, una resina epoxi y una resina de uretano que tiene unido a ella desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 25% en peso, basado en el peso de resina total, de un
 20 substituyente fluorocompuesto que tiene la fórmula



en la cual R_F es un radical perfluoroalifático que tiene desde 1 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono,
 25 X está seleccionado del grupo que consiste en

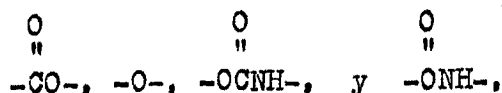


m está seleccionado del grupo que consiste en 0, y 1.
 R' está seleccionado del grupo que consiste en hidró-
 30 geno y un radical alcohilo que tiene desde 1 hasta 12

276359



átomos de carbono, y Z está seleccionado del grupo que
 consiste en R^2CH_2OH y R^2COOH , donde R^2 está selecciona-
 do del grupo que consiste en radicales alcohileno y al-
 quenileno que tienen desde 1 a 18 átomos de carbono,
 5 efectuándose dicha unión a través de un radical puente
 seleccionado del grupo que consiste en



10 siendo el contenido en fluor elemental de dicha resina
 modificada atribuido al radical R_f , de 0,5 hasta apro-
 ximadamente 20% en peso de resina total.

3ª. - Mejoras introducidas en la fabricación de
 resinas modificadas adecuadas para su uso en pinturas,
 15 barnices y semejantes, que comprenden una resina polies-
 ter que tiene unido a ella desde aproximadamente 1 hasta
 aproximadamente 25% en peso, basado en el peso de resina
 total, de un fluorocarbono que tiene la fórmula



en la cual R_f es un radical perfluoroalifático que tiene
 desde 1 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono, X
 está seleccionada del grupo que consiste en



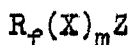
m está seleccionada del grupo que consiste en 0 y 1, R'
 está seleccionada del grupo que consiste en hidrógeno y
 un radical alcohilo que tiene desde 1 hasta 12 átomos
 30 de carbono, y Z está seleccionado del grupo que consiste

276 359

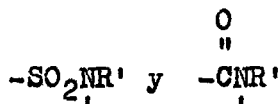


en R^2CH_2OH y R^2COOH , donde R^2 está seleccionado del grupo que consiste en radicales alcohileno y alquenileno que tienen desde 1 a 18 átomos de carbono, efectuándose dicha unión por medio de enlaces ester.

5 4^a. - Mejoras introducidas en la fabricación de resinas modificadas adecuadas para uso en pintura, barniz y semejantes, que comprenden una resina epoxi que tiene unido a ella desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 25% en peso, basado en el peso de resina total,
10 de un fluorocarbono que tiene la fórmula



en la cual R_f es un radical perfluoroalifático que tiene desde 1 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono, X
15 está seleccionado del grupo que consiste en



m está seleccionado del grupo que consiste en 0 y 1, R' está seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno y un
20 radical alcohilo que tiene desde 1 a 12 átomos de carbono, y Z está seleccionado del grupo que consiste en R^2CH_2OH y R^2COOH , donde R^2 está seleccionado del grupo que consiste en radicales alcohileno y alquenileno que
25 tiene desde 1 hasta 18 átomos de carbono, efectuándose dicha unión por medio de enlaces ester.

30 5^a. - Mejoras introducidas en la fabricación de resinas modificadas adecuadas para uso en pintura, barniz y semejantes, caracterizadas porque las mismas comprenden una resina uretano que tiene unido a ella desde

273359



aproximadamente 1 hasta aproximadamente 25% en peso, basado en el peso de resina total, de un fluorocarbono que tiene la fórmula



en la cual R_f es un radical perfluoroalifático que tiene desde 1 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono, X está seleccionado del grupo que consiste en



m está seleccionado del grupo que consiste en 0 y 1, R' está seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno y un radical alcohilo que tiene desde 1 hasta 12 átomos de carbono, y Z está seleccionado del grupo que consiste en R^2COOH y R^2OH_2OH donde R^2 está seleccionado del grupo que consiste en radicales alcohileno y alquenileno que tienen desde 1 hasta 18 átomos de carbono, efectuándose dicha unión por medio de un enlace seleccionado del grupo que consiste en un grupo uretano, ester y amida.

20 6ª. - Mejoras introducidas en la fabricación de sistemas polimerizables que comprenden compuestos reactivos que son capaces de polimerización por condensación entre sí y que tienen disponibles grupos reactivos con hidrógeno activo en exceso del necesario para dicha polimerización por condensación, y , como ingrediente modificador, entre aproximadamente 1 y aproximadamente 25% en peso, basado en dichos compuestos reactivos, de un fluorocompuesto que tiene la fórmula



278659

13/10/59

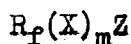


en la cual R_f es un radical perfluoroalifático que tiene desde 1 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono, X está seleccionado del grupo que consiste en



m está seleccionado del grupo que consiste en 0, y 1. R' está seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno y un radical alcoholo que tiene desde 1 hasta 12 átomos de carbono, y Z está seleccionado del grupo que consiste en R^2CH_2OH y R^2COOH , donde R^2 está seleccionado del grupo que consiste en radicales alcoholeno y alquénilo que tienen desde 1 a 18 átomos de carbono.

7^a. - Mejoras introducidas en la fabricación de sistemas polimerizables que comprenden compuestos reactivos que son capaces de polimerización por adición no vinílica entre sí y que tienen grupos reactivos disponibles con hidrógeno activo en exceso del necesario para dicha polimerización, por adición no vinílica, y, como ingrediente modificador, entre aproximadamente 1 y aproximadamente 25% en peso, basado en dichos compuestos reactivos, de un fluorocompuesto que tiene la fórmula



en la cual R_f es un radical perfluoroalifático que tiene desde 1 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono, X está seleccionado del grupo que consiste en

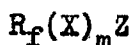


270359

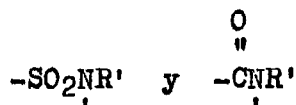


m está seleccionado del grupo que consiste en O y 1, R' está seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno y un radical alcohilo que tiene desde 1 hasta 12 átomos de carbono, y Z está seleccionado del grupo que consiste en R²CH₂OH y R²COOH, donde R² está seleccionado del grupo que consiste en radicales alcohileno y alquenileno que tienen desde 1 hasta 18 átomos de carbono.

8º. - Mejoras introducidas en la fabricación de resinas modificadas que comprenden la polimerización de compuestos reactivos que tienen grupos disponibles reactivos con hidrógeno activo en exceso de la cantidad necesaria para dicha polimerización, para producir una resina soluble en disolvente, y la reacción con ella a una temperatura por encima de aproximadamente 130°C, de un fluorocompuesto de la fórmula



en la cual R_f es un radical perfluoroalifático que tiene desde 1 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono, X está seleccionado del grupo que consiste en

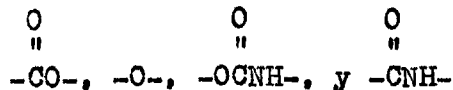


m está seleccionado del grupo que consiste en O y 1, R' está seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno y un radical alcohilo que tiene desde 1 hasta 12 átomos de carbono, y Z está seleccionado del grupo que consiste en R²CH₂OH y R²COOH, donde R² está seleccionado del grupo que consiste en radicales alcohileno y alquenileno que tienen desde 1 hasta 18 átomos de carbono,

270059



efectuándose la reacción a través de un radical puente
seleccionado del grupo que consiste en



5 siendo el contenido en fluor elemental de dicha resina
modificada, atribuido al radical R_f , de 0,5 hasta apro-
ximadamente 20% en peso de resina total.

10 9ª. - Mejoras según el punto 8, caracterizadas
porque dicha polimerización es una polimerización por
condensación.

10ª. - Mejoras según el punto 8, caracterizadas
porque dicha polimerización es una polimerización por
adición no vinílica.

15 11ª. - Mejoras introducidas en la fabricación de
resinas modificadas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede y con los fines que se han especificado,

Esta Memoria consta de cuarenta y dos hojas es-
critas a máquina por una sola cara.

Madrid,

113 JUN 1962

P.A.

Alfonso de Elizaburu
Per Poder