

277603

P - 22.813

B.A. 20114/61/P.R

277603



30

30 AGO 1962

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

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de THE DISTILLERS COMPANY LIMITED, entidad británica, establecida en 12, Torphichen Street, Edimburgo, Escocia, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA COMPOSICION RESINOSA DE RECUBRIMIENTO SUPERFICIAL".

5 El presente invento se refiere a resinas, que se denominarán en las líneas siguientes resinas de revestimiento superficial, a partir de las cuales pueden prepararse composiciones de revestimiento superficial mejoradas. En particular se refiere a composiciones de resina de revestimiento superficial que poseen propiedades de secado al aire mejoradas y resistencia al agua, también mejorada cuando secan en forma de películas.

Es sabido que pueden prepararse resinas de revesti-



miento superficial haciendo reaccionar aceites secantes con ácidos insaturados, por ejemplo, ácido maléico, para obtener un producto que puede disolverse o dispersarse en una solución aloalina acuosa dando una composición de revestimiento superficial. Dichas composiciones tienen muchas propiedades útiles, pero las películas formadas al aplicarlas sobre superficies adecuadas tienen una resistencia al agua muy deficiente después de secado al aire.

Un objeto del presente invento es proporcionar composiciones de resina de revestimiento superficial, a base de productos de reacción del tipo arriba descrito, que tienen propiedades de secado al aire mejoradas y resistencia al agua también mejorada cuando secan en forma de películas.

De acuerdo con el presente invento se proporciona un procedimiento para la producción de una composición de resina de revestimiento superficial que comprende esterificar parcialmente el producto de reacción de un compuesto que funciona como aceite insaturado y un compuesto que tiene un residuo disponible de un ácido carboxílico olefínico, acíclico, ambos compuestos tal como aquí se definen, con compuestos alcohólicos o epoxi, y dispersar el producto en presencia de una base en agua o en agua que contenga un disolvente miscible con agua, caracterizado porque por lo menos 10% de los grupos introducidos en el producto de reacción por la esterificación parcial, contienen uno o más grupos éter  $\beta, \gamma$ -etilénicamente insaturados.

Al hacer referencia a un compuesto que funciona como aceite insaturado se alude en toda esta Memoria descriptiva al aceite mismo que está constituido por, o comprende, un éster triglicérido de un ácido graso insaturado que tie-

277603



ne por lo menos 12 átomos de carbono en la cadena carbonada que contiene la insaturación, o un derivado de tal aceite insaturado que actúa como el aceite mismo. Como ejemplos de aceites insaturados pueden citarse: tung, (o madera de china), citicida, linaza, soja, semilla de algodón, ricino deshidratado, perilla, tall y aceites de pescado insaturados. Son ejemplos de derivados adecuados de aceites insaturados los ácidos grasos obtenidos a partir de los aceites y ésteres de tales ácidos, por ejemplo, los metilésteres o poliglicolésteres.

Pueden introducirse cantidades secundarias de dichos sintéticos y de dienos que existen en estado natural, tal como ciclopentadieno, butadieno, colofonia-goma y mirdeno, para modificar el producto de reacción del aceite y el ácido carboxílico.

Al aludir a un compuesto que tiene un residuo disponible de un ácido carboxílico olefínico acíclico se entiende que se trata, en toda esta Memoria descriptiva de los ácidos mismos y de sus derivados sencillos, incluyendo, en el caso de los ácidos policarboxílicos, sus anhídridos. Los ácidos se definen como ácidos carboxílicos que tienen menos de 10 átomos de carbono en una cadena carbonada, no tienen grupos cíclicos y tienen insaturación olefínica. Los ácidos preferidos son los ácidos dicarboxílicos. Son ácidos dicarboxílicos olefínicos acíclicos adecuados el ácido maléico, el ácido fumárico, el ácido aconítico, el ácido itacónico, y los ácidos maléicos alcohil-sustituídos que tienen menos de 10 átomos de carbono en una cadena carbonada. Son ácidos monocarboxílicos olefínicos acíclicos adecuados el ácido acrílico y el ácido metacrílico. Son derivados específi-



10

cos los ácidos fumárico y maléico parcialmente esterifica-  
dos con alcoholes saturados conteniendo menos de 10 átomos  
de carbono en la cadena.

5 El ácido maléico es el ácido carboxílico olefínico,  
acíclico preferido y conviene emplearlo en forma de anhí-  
drido maléico.

Se conocen ya las condiciones para la reacción del  
compuesto que funciona como aceite insaturado y el compues-  
to que tiene un residuo disponible de un ácido carboxílico  
olefínico acíclico, y los productos de reacción para uso  
10 en el procedimiento del presente invento pueden prepararse  
por estos procedimientos conocidos. Se emplea una cantidad  
suficiente del compuesto que tiene un residuo disponible  
de un ácido carboxílico olefínico acíclico, con el fin de  
15 asegurar la solubilidad en agua del producto final. Al alu-  
dir a la "solubilidad en agua", se entiende que el produc-  
to se disuelve en agua que contenga una base, por ejemplo,  
un hidróxido de metal alcalino o una base amoniacaal de la  
clase constituida por amoniaco, y aminas alifáticas, ali-  
20 cíclicas o aromáticas, primarias, secundarias y tercia-  
rias. Cuando el compuesto que tiene el residuo disponible  
de un ácido carboxílico olefínico acíclico es ácido maléi-  
co o anhídrido maléico, la relación ponderal del compuesto  
que funciona como aceite insaturado al compuesto de ácido  
25 maléico puede estar comprendida convenientemente entre los  
límites de 1:1 y 19:1.

Preferiblemente, la reacción del compuesto que fun-  
ciona como aceite insaturado y el compuesto que tiene un  
residuo de ácido carboxílico olefínico disponible se efec-  
30 túa calentando juntamente los reaccionantes durante un



periodo prolongado de tiempo a una temperatura de, por lo  
menos 110° C, y comunmente por debajo de 300° C, hasta que  
se ha combinado sustancialmente la totalidad del compuesto  
que tiene el residuo de ácido carboxílico olefínico dispo-  
nible, químicamente con el compuesto que funciona como  
aceite insaturado. Cuando se emplea anhídrido maléico para  
reaccionar con aceite de linaza, la temperatura de reacción  
preferida está comprendida entre 200 y 240° C, y la reac-  
ción se realiza a reflujo, con el fin de retornar a la mez-  
cla cualquier anhídrido maléico que pueda escapar por ebu-  
llición o por sublimación. Tales reacciones emplean conve-  
nientemente entre 10 y 45% de anhídrido maléico con rela-  
ción al peso total de aceite de linaza y anhídrido maléico,  
pero pueden usarse cantidades menores de 10% cuando la re-  
sina final se usa en forma de solución en mezclas de agua  
y disolvente orgánico.

Son adecuados para uso en el presente invento todos  
los compuestos alcohólicos o epoxi, a condición de que pue-  
dan reaccionar para formar grupos éster con los residuos  
carboxílicos del producto de reacción aceite/ácido, y que,  
cuando se ha completado la esterificación parcial del pro-  
ducto de reacción aceite/ácido, por lo menos el 10% de los  
grupos introducidos en el producto de reacción contienen  
1 o más grupos éter  $\beta, \gamma$ -etilénicamente insaturados. Di-  
chos compuestos alcohólicos o epoxi pueden estar constitui-  
dos por monoles o poliöles o epoxi- compuestos que contengan  
1 o más grupos éter  $\beta, \gamma$ -etilénicamente insaturados.  
O bien, pueden ser mezclas de dicho material insaturado  
con alcoholes saturados tal como por ejemplo, ciclohexanol  
o alcohol bencílico, o epoxi compuestos saturados. Los com-

2770 3



puestos alcohólicos o los epoxi compuestos pueden estar  
constituidos por cualquier proporción de compuestos alcohó-  
licos o epoxi compuestos insaturados, a condición de que  
haya presente suficiente material insaturado de manera  
5 que, en el producto de reacción aceite/ácido parcialmente  
esterificado, por lo menos el 10% de los grupos introduci-  
dos contenga 1 o más grupos éter  $\beta$ ,  $\gamma$ -etilénicamente in-  
saturados.

Cualquier monol o poliol que contenga uno o más gru-  
10 pos éter  $\beta$ ,  $\gamma$ -etilénicamente insaturados, es conveniente  
para uso en el presente invento. El éter-alcohol puede de-  
rivar por ejemplo de alcohol alílico, metilílico, etilíli-  
co, cloralílico o crotilílico. Son éteres-alcoholes particu-  
larmente adecuados los que contienen solamente un grupo  
15 hidroxilo libre. Ejemplos de tales compuestos son glicerol  
dialil éter, y trimetilol propano dialil éter y pentaeri-  
tritol trialil éter.

Cualquier epoxicompuesto que contenga uno o más grupos  
éter  $\beta$ ,  $\gamma$ -etilénicamente insaturados, que sea capaz de  
20 reaccionar a través del grupo epoxi para formar grupos  
éster con el producto de reacción del compuesto que fun-  
ciona como aceite insaturado y el compuesto que tiene un  
residuo disponible de un ácido carboxílico olefínico ací-  
clico, es adecuado para uso en el presente invento. Un  
25 ejemplo de compuesto de este tipo es el alil glicidil  
éter.

La cantidad de los compuestos alcohólicos o epoxi-  
compuestos necesaria para reaccionar con el fin de formar  
grupos éster en el producto de reacción aceite/ácido se  
30 dispone de manera que solamente tenga lugar una esterifi-



10. J

cación parcial de los grupos carboxilo contenidos en el producto de reacción aceite/ácido, dejando así grupos carboxilo libres en el producto parcialmente esterificado. Esto se efectúa por ejemplo, cuando se usan monoles, disponiendo que el número de grupos hidroxilo inicialmente presentes en la mezcla de reacción sea menor que el número de grupos carboxilo o de grupos carboxilo potenciales contenidos en el producto de reacción aceite/ácido. Cuando se usan polioles, el número de grupos hidroxilo presentes puede ser mayor que el número de grupos carboxilo o de grupos carboxilo potenciales, y la reacción para formar grupos éster tiene que pararse en el índice de ácido requerido.

Cuando se hacen reaccionar epoxicompuestos para formar grupos éster, es preferible que el producto de la reacción esté en forma de ácido, y no de anhídrido de ácido, con el fin de reducir al mínimo las reacciones que dan lugar al enlace tridimensional, que tienen tendencia a producirse cuando se hacen reaccionar anhídridos con epoxiresinas.

La esterificación del producto de reacción aceite/ácido con los compuestos alcohólicos o los epoxicompuestos puede realizarse bajo las condiciones de esterificación normales. Las más convenientes para esto se fundan en calentar el producto de reacción y el alcohol o el epoxicompuesto a temperaturas comprendidas entre los límites de 100-250° C, bajo nitrógeno, hasta alcanzar el índice de ácido deseado. Puede emplearse el arrastre con un disolvente orgánico, por ejemplo xilol para eliminar cualquier agua de reacción que pueda quedar.

Las resinas de revestimiento superficial así producidas se convierten en composiciones de resina de revesti-



10

miento superficial de acuerdo con el procedimiento del presente invento dispersándolas en presencia de una base en agua o en agua que contenga un disolvente miscible con agua.

5           Con el término "dispersión" se alude en toda esta Memoria descriptiva a que el producto parcialmente esterificado se disuelve en presencia de una base, en agua, o en agua que contenga un disolvente miscible con agua, o se dispersa, en presencia de una base, en agua, o en agua que contenga un disolvente miscible con agua, para formar una emulsión. Un ejemplo de una base adecuada es una base de amoniaco de la clase constituida por amoniaco y aminas alifáticas, acíclicas o aromáticas, primarias, secundarias y terciarias.

10           El producto final se disolverá en agua, o en agua que contenga un disolvente miscible con agua, y una base, si hay presente en la resina un número suficiente de grupos carboxilo libres o grupos carboxilo potencialmente libres. Se prefiere usar una base volátil, tal como hidróxido amónico, o una amina orgánica volátil, por ejemplo trietilamina, para lograr una solubilidad en agua, o para aumentarla, ya que es expulsada en gran proporción como base libre al evaporarse el agua durante la formación de la película de revestimiento superficial desde las composiciones de resina de revestimiento superficial de acuerdo con el presente invento.

15           Si el número de grupos carboxilo libres o grupos carboxilo potenciales libres presentes en el producto parcialmente esterificado es insuficiente para lograr la solubilidad en agua, puede dispersarse en forma de una emulsión

30

277603



5 en solución acuosa que contenga suficiente base para neutralizar los grupos carboxilo libres o grupos carboxilo potenciales contenidos en la resina. Después puede convertirse en una solución clara, mediante adición de un disolvente orgánico miscible con agua, por ejemplo, alcohol etílico. Se obtiene un producto parcialmente esterificado insoluble cuando se hace reaccionar, por ejemplo, aceite de linaza con menos de, aproximadamente, 8% en peso de anhídrido maléico, y el producto resultante se esterifica con  
 10 una cantidad suficiente de los compuestos alcohólicos o los epoxi compuestos para reaccionar con la mitad, aproximadamente, de los grupos carboxilo potenciales.

15 Las composiciones de resina de revestimiento superficial preparadas de acuerdo con el presente invento pueden usarse como base para pinturas útiles y productos análogos. Generalmente, se añaden a dichas composiciones de revestimiento acuosas los secativos metálicos, cargas, pigmentos, y demás productos usuales.

20 Los siguientes ejemplos ilustran la preparación de una composición de resina de revestimiento superficial de acuerdo con el presente invento.

Ejemplo 1

Preparación de aceite de linaza maleinizado.

25 Se calentaron aceite de linaza para barniz (1064 gramos) y anhídrido maléico (336 gramos) y se agitaron a 220° C durante 7 horas bajo nitrógeno. El aceite maleinizado se enfrió luego a temperatura ambiente.

277603



Esterificación parcial del aceite maleinizado

Se calentaron 255 gramos del aceite maleinizado arriba descrito y 103 gramos de glicerol dialil éter y se agitaron a 150° C bajo nitrógeno durante una hora. La temperatura se elevó luego a 190-195° C y se comenzó el arrastre de agua con xilol. Se continuó el arrastre hasta un índice de ácido de 60 miligramos KOH/gramo. Se separó luego el xilol por destilación y se dejó enfriar el éster por debajo de 90° C. Se cargaron 200 gramos de agua y se añadió solución de amoniaco al 30% (aprox. 30 gramos) con buena agitación hasta que resultó una solución clara. El pH de la solución era 8,5.

Se añadió un secativo de cobalto dispersable en agua sobre una muestra de esta solución (0,12 % de cobalto calculado sobre resina sólida) y se aplicaron películas sobre placas de vidrio. Estas películas estaban secas al tacto al cabo de 3 horas y carentes de adherencia o pegajosidad después de secar al aire durante la noche. Los revestimientos eran tenaces y brillantes. Las películas secadas durante la noche no se disolvieron en agua caliente ni fría.

A modo de comparación, se solubilizó aceite maleinizado sin esterificar, de una manera análoga, y se añadieron secativos. Las películas secadas al aire procedentes de esta solución se disolvieron instantáneamente en agua fría incluso después de dejar 24 horas para secar.

Ejemplo 2

Preparación de aceite de soja maleinizado.

Se calentaron aceite de soja (1064 gramos) y anhídrido maléico (336 gramos) y se agitaron a 220°c. bajo



10

nitrógeno durante 7 horas. El aceite maleinizado se enfrió luego a temperatura ambiente.

#### Esterificación parcial del aceite maleinizado

Se calentaron 765 gramos del aceite de soja maleinizado arriba descrito y 285 gramos de glicerol dialil éter y se agitaron a 150° C durante 1 hora bajo nitrógeno. La temperatura se elevó a 190-200°C y se separó el agua de reacción por arrastre con xilol hasta llegar a un índice de ácido de 70 miligramos KOH/gramo. Se separó el xilol por destilación y el éster se enfrió por debajo de 90° C. Se cargó agua (750 gramos) y se añadió solución de amoniaco al 30% agitando hasta que resultó una solución clara. Se añadió un secativo de cobalto dispersable en agua sobre una muestra de esta solución (0,12% de cobalto calculado sobre resina sólida) que se aplicó sobre placas de vidrio y se dejó secar al aire. Las películas estaban exentas de adhesión después de secado durante la noche y no podían disolverse en agua caliente ni fría.

A modo de comparación, se solubilizó de la misma manera aceite de soja maleinizado sin esterificar, y se añadieron secativos. Las películas secadas al aire procedentes de esta solución se disolvían instantáneamente en agua fría incluso después de dejar 24 horas para secar.

#### Ejemplo 3

#### Preparación de un aceite de linaza muy maleinizado

Se calentaron aceite de linaza para barniz (220 gramos) y anhídrido maléico (180 gramos) y se agitaron a 220° C durante 7 horas, bajo nitrógeno. El aceite pardo oscuro se dejó enfriar.

277603



10

#### Esterificación parcial del aceite maleinizado

Se calentaron 75 gramos del aceite maleinizado arriba descrito y 56 gramos de glicerol dialil éter, a 150°, bajo nitrógeno, durante 1 hora. Se aumentó la temperatura a 190-200°C. y se arrastró con xilol el agua de reacción hasta llegar a un índice de ácido de 70 miligramos KOH/gramo. El éster se disolvió en amoníaco y agua de una manera análoga a la de los ejemplos anteriores.

5

10

Las películas de la solución resultante, con 0,12 % de cobalto añadido, en forma de secativos de cobalto dispersables en agua, secaron al aire dando películas exentas de adhesión después de curado durante la noche. Estas películas no se disolvieron por agua caliente ni fría.

15

#### Ejemplo 4

#### Preparación de aceite de linaza maleinizado al 5%

Se calentaron aceite de linaza para barniz (570 gramos) y anhídrido maléico (30 gramos) y se agitaron a 220°C. bajo nitrógeno durante 7 horas. El aceite maleinizado se enfrió luego a temperatura ambiente.

20

#### Esterificación parcial del aceite maleinizado

Se calentaron 444 gramos del aceite maleinizado arriba descrito y 32 gramos de trimetilol propan dialil éter a 150° bajo nitrógeno durante 1 hora. Se elevó la temperatura a 190-200°C. y se arrastró con xilol el agua de reacción hasta llegar a un índice de ácido de 22. Se eliminó el xilol por destilación y el éster se enfrió a temperatura ambiente. El éster (10 gramos), trietilamina (0,4 gramos) y agua (10 gramos) agitados energicamente dieron una emulsión.

25

30

Después de adición de secativos de cobalto dispersa-



bles en agua (0,12 % de cobalto calculado sobre resina sólida), se aplicaron películas de la emulsión sobre placas de vidrio y se secaron al aire. Las películas estaban exentas de adhesión después de secar durante la noche y el revestimiento brillante no podía disolverse por agua caliente ni fría.

A modo de comparación, se solubilizó de la misma manera aceite maleinizado sin esterificar, y se añadieron secativos. Las películas secadas al aire procedentes de esta solución se atacaban fácilmente por agua fría, incluso después de dejar secar 24 horas.

#### Ejemplo 5

Se calentaron a 150°C, bajo nitrógeno, durante una hora, 290 gramos de aceite maleinizado preparado como se ha indicado en el ejemplo 1, 34 gramos (0,16 moles) de trimetilolpropanodialiléter y 63 gramos (0,63 moles) de ciclohexanol. La temperatura se elevó a 190-195°C. y se continuó calentado hasta un índice de ácido de 65-70.

Se agitaron juntos hasta formar una solución clara 109 gramos del éster así formado, 1,25 gramos de trietilamina y 109 gramos de agua.

Después de la adición de secativos de cobalto dispersables en agua (0,12% de cobalto calculado sobre resina sólida), se aplicaron películas de la solución sobre placas de vidrio y se secaron al aire. Las películas estaban exentas de adhesión después de secado durante la noche y el revestimiento no pudo disolverse por agua caliente ni fría.

A modo de comparación, un éster de ciclohexanol del mismo aceite maleinizado tratado hasta llegar a un índice



10

de ácido de 65-70, y solubilizado como se ha descrito antes en este ejemplo, resultó mucho menos tenaz y menos resistente al agua.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Gran Bretaña el 3 de Junio de 1961, bajo el Núm. 20.114/61, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

## N O T A

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

15

1ª. - Un procedimiento para la producción de una composición resinosa de recubrimiento superficial, que comprende esterificar parcialmente el producto de reacción de un compuesto que funciona como aceite insaturado y un compuesto que tiene un residuo disponible de un ácido carboxílico olefínico acíclico, ambos compuestos según se definen en la Memoria, con compuestos alcohólicos o epoxi y dispersar el producto en presencia de una base en agua o en agua que con tiene un disolvente miscible con agua, caracterizado porque por lo menos 10% de los grupos introducidos en el producto de reacción por la esterificación parcial contienen uno o más grupos eter beta, gamma, etilénicamente insaturados.

20

25

2ª. - Un procedimiento según el punto 1, en el cual el compuesto que funciona como aceite insaturado es aceite de linaza.

277603



3a. - Un procedimiento según los puntos 1 ó 2, en el cual el compuesto que tiene un residuo disponible de un ácido carboxílico olefínico acíclico es anhídrido maleico.

5 4a. - Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores, en el cual el compuesto alcohólico contiene o es éter dialfílico de glicerol.

5a. - Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores, en el cual el compuesto alcohólico contiene o es éter dialfílico de trimetilolpropano.

10 6a. - Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores, en el cual el compuesto epoxi contiene o es éter alilglicidílico.

7a. - Un procedimiento para la producción de una composición resinosa según cualquiera de los puntos anteriores, en el cual la base es hidróxido amónico.

15 8a. - Un procedimiento para la producción de una composición resinosa de recubrimiento superficial.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de quince hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 30. ABO. 1962

P. A.  
Alberto de Elzaburu  
Por Poder

277603

DG/.