

18 OCT. 1963

B.A. 12009/62 cog.
PR. E.W.



290996

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 22 de Agosto de 1963, con el nº 290.996

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:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE UNA COMPOSICION DE REVESTIMIENTO SUPERFICIAL DILUIBLE EN AGUA"

La presente invención se refiere a composiciones acuosas mejoradas de revestimiento superficial, diluibles en agua.

Por diluible en agua se quiere decir que una composición puede diluirse con agua produciendo pinturas o imprimaciones acuosas que pueden aplicarse directamente a una superficie que se desea proteger.

Es conocida la fabricación de soluciones acuosas de preparaciones de revestimiento superficial, por calentamiento de ciertos aceites secantes y similares con un ácido o anhídrido olefínico acíclico, tal como anhídrido maleico, y

18 OCT. 

disolución del producto en una solución acuosa de una base. Véase, por ejemplo, la memoria de patente U.S. 2.414.712, la memoria de Patente Británica 500.349, y la Patente Francesa 1.258.000. En términos generales, este procedimiento para la producción de composiciones de revestimiento superficial puede describirse como hacer reaccionar un compuesto que funciona como un aceite no saturado con un compuesto que tiene un resto disponible de ácido carboxílico olefínico acíclico, ambos compuestos de la clase expuesta en la Memoria, y disolviendo a continuación el producto de reacción resultante en una solución acuosa de una base.

En la solicitud de Patente Británica N° 89/62 se describe un procedimiento para la producción de una composición acuosa de revestimiento superficial, que comprende el hacer reaccionar un compuesto que funciona como un aceite no saturado con un compuesto que tiene un resto disponible de ácido carboxílico olefínico acíclico, ambos compuestos de la clase expuesta en la Memoria, para producir un producto aceite/ácido soluble en agua, hacer reaccionar el producto aceite/ácido con formaldehído y, a continuación, disolver el producto resultante en una solución acuosa de una base.

Por compuesto que funciona como un aceite no saturado se quiere decir, a lo largo de esta solicitud, el propio aceite que consiste en, o comprende, un éster triglicérido de un ácido graso no saturado, que tiene al menos 12 átomos de carbono en la cadena carbonada que contiene la insaturación, o un derivado de tal aceite no saturado, que actúa como el propio aceite. Ejemplos, de aceite no saturados son los aceites de madera de China, ("tung"), oiticica, linaza, soja, semilla de algodón, ricino deshidratado, perilla, tall,



y no saturado de pescado. Ejemplos de derivados adecuados de aceites no saturados son los ácidos grasos obtenidos de los aceites, y los ésteres de tales ácidos, por ejemplo, los ésteres metílicos o poliglicólicos.

5 Por compuesto que tiene un resto disponible de ácido carbóxico olefínico acíclico se quiere decir, a lo largo de esta Memoria descriptiva, los propios ácidos y sus derivados sencillos, incluyendo, en el caso de ácidos policarboxílicos, sus anhídridos. Los ácidos se definen como ácidos
10 carboxílicos que tienen menos de 10 átomos de carbono en cualquier cadena carbonada, ningún grupo cíclico, e insaturación olefínica. Los ácidos preferidos son ácidos dicarboxílicos. Ácidos dicarboxílicos olefínicos acíclicos adecuados son el ácido maleico, ácido fumárico, ácido aconítico, ácido itacónico y ácidos maleicos alcohol-sustituidos que tienen menos
15 de 10 átomos de carbono en cualquier cadena carbonada sin interrumpir. Un ácido monocarboxílico olefínico acíclico adecuado es el ácido acrílico. Derivados concretos son el anhídrido citracónico y el ácido maleico parcialmente este-
20 rificado con un alcohol alifático. También puede emplearse el ácido cítrico, cuando está sometido a las condiciones bajo las cuáles se produce anhídrido citracónico o ácido itacónico (Berntsen, Textbook of Organic Chemistry (1923) págs. 250 a 256).

25 Para modificar el producto de reacción del aceite y el ácido carboxílico pueden introducirse pequeñas cantidades de dienos sintéticos y presentes en la naturaleza, tales como ciclopentadieno, butadieno, aceite de cáscara de nuez de enacardo, gomorresina y mirceno, que reaccionan por adición Diels Alder con el compuesto que tiene un resto dispo-
30



nible de ácido carboxílico olefínico acíclico.

Cuando se emplean tales soluciones acuosas como imprimaciones y pinturas de tratamiento en estufa, para metal, el revestimiento final no es, a menudo, suficientemente duro, y no tiene suficiente resistencia a la corrosión bajo condiciones de humedad.

Es un objeto de la presente invención el proporcionar composiciones de revestimiento superficial que originan revestimientos que tienen dureza mejorada y resistencia mejorada a la corrosión bajo condiciones de humedad. Otro objeto es proporcionar composiciones que dan lugar a revestimientos sobre metal que tienen elevada resistencia al impacto y buena flexibilidad.

Según la presente invención, una composición mejorada de revestimiento superficial, diluible en agua, comprende una solución acuosa del producto de reacción de un compuesto que funciona como un aceite no saturado con un compuesto que tiene un resto disponible de ácido carboxílico olefínico acíclico, ambos compuestos de la clase expuesta en la Memoria, o una solución acuosa del producto obtenido haciendo reaccionar dicho producto de reacción con formaldehído, conteniendo dichas soluciones una mezcla de agentes de secado de cobalto, plomo y hierro, en cantidades de 0,01-0,1% de cobalto, 0,05-5,0% de plomo y 0,005-0,1% de hierro, siendo todos los tantos por ciento en peso del producto de reacción, o del producto de reacción hecho reaccionar con formaldehído.

El ácido maleico es el ácido carboxílico olefínico acíclico preferido, y se prefiere emplearlo en forma de anhídrido maleico.

290996



El compuesto que funciona como aceite no saturado, y suficiente cantidad del compuesto que tiene un resto disponible de ácido carboxílico olefínico acíclico, se hacen reaccionar conjuntamente hasta que se obtiene un producto soluble en agua. Por soluble en agua se quiere decir que el producto se disuelve en agua que contiene una base, por ejemplo un hidróxido soluble de metal alcalino o una base amoniacal de la clase que consiste en amoniaco y aminas alifáticas primarias, secundarias y terciarias, o en una tal disolución acuosa de una base después de la adición a la misma de un disolvente miscible con el agua, tal como isopropanol o butil cellosolve.

Las condiciones para la reacción y las proporciones relativas de los reaccionantes son conocidas, por ejemplo, por la memoria de Patente Británica 500.349, la memoria de Patente de los Estados Unidos 2.414.712, y la solicitud de Patente Francesa 1.258.000. La reacción se lleva a cabo de forma adecuada calentando conjuntamente los reaccionantes durante un largo período de tiempo, a una temperatura de al menos 110° C y, generalmente, inferior a 300° C, hasta que se obtiene el producto soluble en agua. Cuando se emplea anhídrido maleico para reaccionar con aceite de linaza, la temperatura de reacción preferida está comprendida entre 200 y 240° C, y la reacción se lleva a cabo bajo condiciones de reflujo, con objeto de devolver a la mezcla cualquier cantidad de anhídrido maleico que la abandone por ebullición o sublimación. Tales reacciones emplean, de forma adecuada, de 15 a 25% de anhídrido maleico, sobre el peso total de anhídrido maleico y aceite de linaza.

Cuando el producto aceite/ácido se hace reaccionar aún



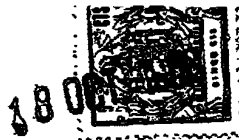
5 con formaldehído, este último puede introducirse de diversas formas. Por ejemplo, puede emplearse formalina (una solución acuosa de formaldehído), paraformaldehído (un polímero bajo de formaldehído), o formaldehído en "escamas", que contiene aproximadamente 78% en peso de formaldehído. La forma del formaldehído empleado se escoge de preferencia de tal manera que sea soluble en la mezcla de reacción.

10 La proporción de formaldehído presente durante la reacción con el producto aceite/ácido puede hacerse variar entre límites amplios. No es necesario emplear un peso de formaldehído mayor que aproximadamente 1/5 del peso del producto aceite/ácido, porque el formaldehído en exceso aparece en la composición de revestimiento superficial como formaldehído sin combinar. Incluso porporciones pequeñas de formaldehído mejoran las características de revestimiento supercial del producto aceite/ácido. Sin embargo, las composiciones preferidas se preparan haciendo reaccionar el producto aceite/ácido con de 1% a 10% en peso de formaldehído.

15 - La reacción del formaldehído y el producto aceite/ácido puede llevarse a cabo bajo condiciones esencialmente anhidras, pero se prefiere que haya agua presente, con objeto de controlar la reacción y evitar que tenga lugar la gelación de la mezcla de reacción. De la forma más adecuada, la mezcla de reacción contiene de 40% a 50% en peso de agua.

20 Se observa que cuando la reacción del producto aceite/ácido y el formaldehído se lleva a cabo en presencia de agua, la viscosidad de la mezcla de reacción disminuye a medida que transcurre la reacción. Esto puede emplearse como guía del transcurso de la reacción.

25 La reacción del formaldehído y el producto aceite/ácido



do puede llevarse a cabo calentando conjuntamente los ingredientes. Cuando hay agua presente, ésto puede realizarse de manera conveniente calentando la mezcla bajo condiciones de reflujo. La reacción del formaldehído y el producto aceite/ácido puede llevarse a cabo bajo condiciones ácidas o alcalinas, por ejemplo en el intervalo de 3,5 a 9,0. Estando comprendido el valor del pH preferido entre 4,5 y 8,5.

Puede emplearse cualquier agente de secado de cobalto, plomo o hierro. Tales agentes son bien conocidos en relación con el secado de composiciones de revestimiento superficial. Agentes adecuados son los naftenatos de cobalto, plomo y hierro. Las cantidades relativas y absolutas de los agentes son críticas. Se expresan, a lo largo de la presente Memoria descriptiva, en función del peso de metal presente, como tanto por ciento del peso de composición de revestimiento superficial presente, libre de disolvente. Si bien puede emplearse hasta un 5% en peso de plomo, se prefiere no elevar la cantidad de este componente por encima de 0,5%.

Los agentes de secado, o sus mezclas, pueden añadirse a la composición de revestimiento superficial en forma de solución o soluciones en un disolvente, tal como nafta. Como alternativa, los agentes pueden añadirse como dispersiones acuosas.

Preferiblemente, la concentración de la composición diluida de revestimiento superficial según la presente invención, cuando se emplea para revestir una superficie, está comprendida en el intervalo de 15 a 60 g de material resinoso por 100 mililitros de líquido, si bien son a veces útiles, para aplicaciones especiales, las soluciones que tienen una concentración fuera de este intervalo; por ejemplo,



5 pueden emplearse con utilidad soluciones de mayor concentra-
ción después de la adición de un disolvente orgánico misci-
ble con el agua, para reducir la viscosidad hasta un nivel
práctico. Las composiciones pueden aplicarse a substratos
de muchos tipos, con objeto de formar sobre ellos revesti-
mientos superficiales duros y resistentes, pero son particu-
larmente útiles para revestir superficies metálicas.

10 La película formada sobre el substrato a medida que
el agua (y cualquier otro disolvente) se evapora, es relati-
vamente blanda, y puede llevarse a su estado final de dure-
za por acción del calor. Las condiciones bajo las que se efec-
túa tal curado no son críticas, y pueden emplearse largos
tiempos de curado a temperaturas relativamente bajas, o tiem-
pos de curado cortos a temperaturas relativamente altas. Por
15 ejemplo, el curado se lleva a cabo a menudo, de la forma más
adecuada, calentando la película, por ejemplo, en una estu-
fa o por radiación infrarroja, hasta una temperatura compren-
dida entre 110 y 200° C, durante periodos que oscilan entre
15 minutos y 60 minutos. Como alternativa, es a veces venta-
20 joso un período muy breve de calentamiento, por ejemplo de
1 a 5 minutos, a temperaturas más elevadas, por ejemplo de
220 a 250° C.

25 Las películas curadas formadas a partir de las compo-
siciones de revestimiento superficial de la presente inven-
ción son generalmente claras y duras. Es corriente que es-
tas composiciones se empleen, junto con pigmentos, en forma
de pinturas. Los paneles metálicos revestidos con estas pin-
turas curadas presentan elevada resistencia a la corrosión
bajo condiciones de humedad.

30 Los siguiente ejemplos ilustran la producción de compo-



siciones de acuerdo con la presente invención, y su conversión a revestimientos superficiales duros y resistentes. Las partes aludidas son en peso.

5

Ejemplo 1

Producto de reacción aceite de linaza/anhidrido maleico, solubilizado en agua.

10

Se disponen 85 partes de aceite de linaza y 15 partes de anhídrido maleico en un recipiente de reacción de fondo redondo, provisto de un condensador de reflujo, termómetro y agitador mecánico. La mezcla se calienta a 220° C durante de 5 a 8 horas, bajo una atmósfera de nitrógeno y, a continuación, se enfría.

15

A continuación se mezclan 100 partes del aceite maleizado con 30 partes de agua, y se tratan a reflujo durante 15 minutos. Se añaden otras 65 partes de agua, y amoniaco acuoso hasta que el valor del pH de la solución está comprendido 7,2 y 7,6. A esta solución se añade luego una mezcla de nftenatos de cobalto, plomo y hierro que contiene, como tantos por ciento del aceite maleizado 0,05% de cobalto, 0,25% de plomo y 0,05% de hierro.

20

25

Se depositaron películas sobre vidrio, y se trataron en estufa a 150° C durante 30 minutos y, a continuación, se ensayó su dureza inmediatamente después de extraerse de la estufa, y otra vez después de 15 minutos y 16 horas. El ensayo de dureza consiste en intentar hacer una marca en la película con una serie progresiva de lápices de grafito aplicados con una fuerza de un peso de 100 gramos, y anotar el lápiz más blando que justamente hace una marca en la película. A título de comparación, se prepararon y ensayaron peli-

30



5 culas similares, de las que la película A no contiene agente de secado, la película B contiene 0,05% de cobalto, la película C contiene 0,05% de cobalto y 0,25% de plomo, y la película D contiene 0,05 de cobalto, 0,25% de plomo y 0,05% de manganeso. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

Dureza del lápiz

10

Película	Inmediatamente después de abandonar la estufa	Después de 15 minutos	Después de 16 horas
A	pegajosa	pegajosa	pegajosa
B	Menos de 6B	HB	H
C	" " "	B	F
D	3B	HB	5H
Ejemplo 1	B	H	7H

15

Ejemplo 2

20 Se prepara una resina soluble en agua, de la forma siguiente:

Se disponen 76 partes de aceite de linaza y 24 partes de anhídrido maleico en un recipiente de reacción de fondo redondo, provisto de un condensador de reflujo, termómetro y agitador mecánico. La mezcla se calienta a 220° C durante de 5 a 8 horas, bajo una atmósfera de nitrógeno y, a continuación, se enfría.

25

A continuación se mezclan 150 partes de este aceite maleizado con 100 partes de agua y 39,6 partes de formalina

30



al 36%. La mezcla se mantiene bajo condiciones de reflujo durante varias horas y, finalmente, se ajusta el valor del pH, por adición de amoniaco, desde un valor de aproximadamente 4,5 hasta de 7,2 a 7,6. A varias porciones de esta resina se añadieron, en diversas combinaciones, secadores de hierro, plomo y cobalto, de tal forma que los tantos por ciento de metal, tomando como base el peso de resina libre de disolvente, fueron los siguientes:

Hierro, 0,05%; plomo, 0,25%; y cobalto, 0,06%. Se prepararon sobre vidrio películas que tenían un espesor de 0,008 cm, y se trataron en estufa durante 30 minutos a 150° C. La dureza del lápiz se determinó tal como se esquematiza en Gardner, Phys. & Chem. Examination of Paints, Varnishes, Lacquers & Colours, Gardner y Sward, 12ª edición, 1962, pág. 138.

Los resultados son los siguientes:

Agentes de secado	Al extraer de estufa	Después de 15 minutos	Después de 1 hora	Después de 2 horas	Después de 60 horas
Co.Pb.Fe	H	2H	2H	2H	2H
Co.Fe	F	H	H	2H	2H
Co.Pb	4B	4B	3B	3B	3B
Co	3B	2B	2B	2B	2B
Fe	B	H	H	H	H
Pb	5B	5B	5B	5B	4B

Co = cobalto; Pb = plomo; y Fe = hierro.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Gran Bretaña el 6 de Diciembre de 1962, bajo el número



46.172/62, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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:

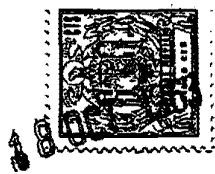
10
15
20
25
30

1.- Mejoras introducidas en la fabricación de una composición de revestimiento superficial diluible en agua que consiste en una solución acuosa del producto de reacción de un compuesto que actúa como un aceite no saturado con un compuesto que tiene disponible un resto de ácido carboxílico olefínico acíclico, ambos compuestos de la clase expuesta en la Memoria, o una solución acuosa del producto obtenido por la reacción de dicho producto de reacción con formaldehído, conteniendo dichas soluciones una mezcla de agentes secadores de cobalto, plomo y hierro en proporciones de 0,01-0,1% de cobalto 0,05 - 5,0% de plomo y 0,005 - 0,1% de hierro, siendo todos estos porcentajes en peso del producto de reacción o del producto de reacción reaccionado con formaldehído.

2.- Mejoras de acuerdo con el punto 1 caracterizadas por que la cantidad de agente secador de plomo presente está en la gama de 0,05 a 0,5% de plomo.

3.- Mejoras introducidas en la fabricación de una composición de revestimiento superficial diluible en agua.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede,



y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

18 OCT. 1963

P. A.

Alberto del Eizaburu
For. Poder.

290996