

3700  
21 JUN 1968  
PATENTE DE INVENCION

Le A 9493-Sp.

328204

## *Memoria Descriptiva*

*sobre*

"Procedimiento para la obtención de lacas al  
fuego acuosas"

-----

*Solicitante:*

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,  
entidad alemana, residente en  
Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

-----

Ya es conocido el aumentar el índice  
de acidez de las resinas alquídicas, que contienen  
radicales hidroxilo, modificadas con ácido graso,  
cuyas sales amínicas debido a un índice de acidez  
5. demasiado bajo de la resina alquídica no se pueden

328204



-2-

- emplear para la preparación de materias primas para lacas diluibles con agua y que por lo tanto se pueden denominar brevemente resinas alquídicas insolubles en agua, mediante reacción con anhídrido del ácido ftálico o bién anhídrido del ácido maleico, bajo formación de un semi-éster, de manera que se obtengan sales amínicas diluibles en agua. De esta manera se obtienen, en caso dado solo al emplear simultáneamente disolventes orgánicos miscibles con agua, materias primas para lacas diluibles en agua que por sí solas o en combinación con resinas fenólicas o aminoplásticos se pueden endurecer bajo calor.
- 5.
- 10.

- Tales sistemas de aglutinantes acuosos que contienen pigmentos y/o sustancias de relleno se emplean preferentemente como imprimaciones de secado al fuego y rellenos, mientras que las lacas de cobertura, en la mayoría de los casos, se componen aún de sistemas no acuosos tradicionales, ya que la preparación de lacas con buen brillo preparan dificultades, especialmente si tienen una pigmentación más elevada.
- 15.
- 20.

- Sorprendentemente se ha descubierto ahora que se obtienen materias primas de lacas diluibles con agua, que suministran unos barnices de laca de alto brillo, si tales resinas alquídicas modificadas con ácido graso, que contienen radicales hidroxilo, insolubles en agua, con índices ácido inferior a 15, que contienen condensados polioles y ácido dicarboxílico en proporción molecular entre 1:1 y 1,3 : 1, en lugar de con ácido ftálico se hacen reaccionar a
- 25.
- 30.

328204



-3-

5. semiéster con anhídrido del ácido tetrahidroftálico o con anhídrido del ácido endometilen-tetrahidroftálico. Los productos así formados se transforman entonces en forma conocida, en presencia de disolventes orgánicos y/o agua, con aminos alifáticas en sales diluibles en agua.

10. El objeto de la invención son por lo tanto lacas de secado al fuego, acuosas, a base de sales amínicas de resinas alquídicas modificadas con ácido graso, que contienen radicales hidroxilo, con índice ácido inferior a 15, que contienen condensados los polioles y los ácidos dicarboxílicos en proporción molecular entre aprox. 1:1 y 1,3:1, en caso dado conteniendo de disolventes orgánicos miscibles con agua o/y aminoplásticos y preferentemente pigmentos, que se caracterizan porque los semiésteres son un semiéster del ácido tetrahidroftálico o un semiéster del ácido endometilentetrahidroftálico.

15. La proporción poliol-ácido dicarboxílico es corriente, pero también crítica. Con un exceso mayor en polioles o con índices ácidos más elevados de las resinas alquídicas, por lo pronto insolubles en agua, dan las resinas, que se obtienen después de la reacción con anhídrido del ácido tetra- ó endometilen-tetrahidroftálico, unas lacas mates.

20. Por otra parte, el efecto del ácido tetra- ó endometilentetrahidroftálico es específico, pues no sólo los conocidos productos de reacción con anhídrido del ácido ftálico y anhídrido del ácido maleico conocidos, sino también los semiésteres por ej.

25. 30.

328204



-4-

del ácido hexahidroftálico, el ácido trimelítico y del ácido succínico suministran lacas mates hasta moderadamente brillantes.

5. Las resinas alquídicas diluibles en agua, que se obtienen mediante esterificación simultánea en una sola etapa de los mismos componentes de resina alquídica hasta lograr índices de acidez necesarios para que sean diluibles en agua, por ej. 40 - 80, son de molecularidad relativamente baja, lo que repercute desfavorablemente sobre la resistencia al agua y las demás propiedades de la película de los barnices de laca obtenidos con ellas.

10. Por el contrario, las lacas según la presente invención se basan en resinas alquídicas ya terminadas de condensar, es decir, de molecularidad más elevada con índice de acidez bajo. Por esta razón son excelentemente adecuadas para la fabricación de lacas pigmentadas, duraderas, de elevado brillo, muy buena resistencia al agua, adherencia y elasticidad.

15. Las resinas alquídicas, que contienen ácidos grasos, se obtienen en forma en sí conocida de polioles y ácidos dicarboxílicos, o bien de sus anhídridos, bajo empleo simultáneo de aceites secantes, semi-secantes o no secantes, tales como aceite de coco, de ricino, de ricineno, de soja o de linaza o bien mezclas de tales aceites o bien sus productos de re-esterificación con polioles.

20. En lugar de los aceites o sus productos de reacción se pueden emplear también los ácidos grasos de aceites naturales o ácidos grasos sintéticos, ó

328204



-5-

- de ácidos grasos obtenidos de ácidos grasos naturales mediante hidrogenación, deshidratación o dimerización, tal como por ej. ácido de la grasa de soja, el ácido del aceite de linaza, el ácido de la grasa de coco, el ácido del aceite de ricino, el ácido ricinólico hidrogenado, ácido ricinénico, los ácidos de primeras grasas sintéticas y naturales y los ácidos grasos que se obtienen de hidrocarburos parafínicos.
- 5.
- Se pueden emplear simultáneamente otros
10. ácidos monocarbónicos, tales como el ácido benzoico, el ácido butilo terc.-benzoico y los ácidos resínicos.
- Como polioles se deben emplear alcoholes
15. por lo menos trivalentes, por ej. glicerina y trimetilolpropano. Para la obtención de resinas diluibles con agua son especialmente adecuados los alcoholes tetra y polivalentes, tales como pentaeritrita, dipentaeritrita y sorbita o bien sus mezclas con los polioles antes mencionados, ya que los elevados índices de hidroxilo de las resinas alquídicas favorecen
20. la diluibilidad en agua. Asimismo se pueden emplear simultáneamente alcoholes bivalentes, tales como etilenglicol, dietilenglicol, butandioles o neopentilglicol.
- Acidos dicarboxílicos adecuados son por
25. ej. el ácido adípico, e isoftálico, así como el anhídrido del ácido ftálico que es el que más se emplea.
- La obtención de las resinas alquídicas se logra en forma conocida mediante poliesterificación a temperaturas más elevadas. Al emplear simultáneamente
30. ácido ricinólico puede ser ventajoso efectuar la poli-

328204



-6-

esterificación a temperaturas bajas, si se ha de mantener el radical hidroxilo del ácido ricinólico, lo que repercute favorablemente sobre la diluibilidad en agua. Se recomiendan temperaturas de esterificación muy ele-

5. vadas cuando durante la poliesterificación simultáneamente se haya de deshidratar el ácido ricinólico.

Además de los límites a mantener, de acuerdo con la presente invención, una proporción molecular entre poliol y ácido dicarboxílico entre 1:1 y 1,3:1 e índices de acidez inferiores a 15, es, como se sabe, de importancia para la reacción descrita a continuación con anhídrido del ácido tetra- o endometilentetrahidroftálico, un índice hidroxílico suficiente de la resina alquídica. Para apoyar la diluibilidad en agua deberán disponerse después de la reacción con anhídrido del ácido tetra- ó endometilentetrahidroftálico al semiéster aún de radicales hidroxilo libres. Frecuentemente es ya suficiente un índice hidroxílico de 60 - 100, pero también son posibles índices de hidroxilo más elevados, por ej. 100 - 200.

- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- La reacción de las resinas alquídicas con anhídrido del ácido tetra- ó endometilentetrahidroftálico se efectúa preferentemente bajo aquellas condiciones de reacción de manera que se presente una formación de semiéster lo más completa posible. Las partes de anhídrido no reaccionado perturban el brillo de los barnices de laca. Condiciones de reacción adecuadas son temperaturas de reacción aproximadamente entre 100 y 160°C. Una amplia formación de semiéster se presenta por ej. a 140°C en el plazo de 30



- minutos. Con temperaturas de reacción más elevadas y tiempos de reacción más largos se pueden perder radicales de carboxilo por esterificación. Las proporciones cuantitativas se seleccionan convenientemente de manera que, terminada la formación de semiéster, se obtenga una resina alquídica con un índice ácido entre aprox. 30 y 80. Índices de ácido inferiores influyen la diluibilidad en agua, índices de ácido superiores influyen la resistencia a los agentes climatológicos. Ha demostrado ser especialmente ventajoso un índice ácido entre aprox. 40 y 60.
5. 10.

- Preferentemente se componen las resinas alquídicas de manera que contengan justamente tantos radicales hidrófilos, es decir la suma de los radicales hidroxilo y carbonilo, como sean necesarios al emplear simultáneamente los disolventes orgánicos mencionados para la obtención de lacas acuosas bien diluibles, con lo cual se crean lacas muy especialmente resistentes.
- 15.

- Terminada la reacción se mezclan las resinas alquídicas convenientemente con disolventes orgánicos, que son total o parcialmente miscibles con agua. Tales disolventes orgánicos son especialmente los alcoholes etéricos, tales como el éter etilenglicol-monometílico, -etílico, -butílico, pero también los alcoholes, ésteres, cetonas, cetoalcoholes o éteres. Estos ayudan en forma favorable la diluibilidad en agua y actúan como rebajadores de la viscosidad.
20. 25.

- La transformación de las resinas alquídicas en sus sales diluibles en agua se efectúa en forma en sí conocida mediante adición de aminas. La
- 30.

328204



-8-

cantidad de amina debe dimensionarse de manera que una diluición con agua conteniendo 30% de resina alquídica, y en caso dado disolventes orgánicos, no sobrepase un valor pH de 8, medido con papel indicador, especialmente entre 6,8 y 7,5. Mientras que se deben evitar valores pH inferiores por razones de la estabilidad de la laca, producen los valores pH elevados una destacada disminución del brillo.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Aminas adecuadas son por ej. las alquilaminas primarias, secundarias y terciarias, tal como metilamina, dietilamina, trietilamina, y los aminoalcoholes, tal como etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, N-metiletanolamina, N,N-dimetiletanolamina, 3-aminopropanol, y sus éteres, tal como 3-metoxipropilamina, pero también la morfolina. Como el amoniaco y las mono- y dialquilaminas, fácilmente volátiles, pueden influenciar la duración de las soluciones acuosas en presencia de los aminoplastos y las aminas de difícil volatización, tales como trietanolamina, pueden conducir a amarilleamientos de las lacas, se han acreditado como representantes especialmente adecuados de esta serie la trietilamina, la dietanolamina y la dimetiletanolamina.

Las soluciones de sal de resina alquídica se pueden preparar en cualquier concentración deseada y seguir diluyendo con agua según necesidad.

Usualmente se mezclan, para la obtención de lacas acuosas, soluciones de sal de resina alquídica que contienen poca agua, lo más concentradas posible, con pigmentos en molinos de cilindros o



de bolas. Se obtienen así unas pastas de las cuales se pueden obtener las lacas deseadas, mediante adición de agua y ulterior solución de sal de resina alquídica, en caso dado bajo adición de aminoplastos, asimismo diluibles en agua, secantes y desespumantes.

5.

Las lacas se pueden aplicar sobre los objetos a recubrir según los procedimientos usuales, bien sea por rociado, inmersión, riego, pintado o también electroforéticamente. Para desarrollar totalmente el efecto de brillo es ventajoso almacenar las lacas antes de su aplicación durante unas 48 hasta 72 horas.

10.

El endurecimiento de los revestimientos se efectúa a temperaturas algo por encima de los 100°C, dependiendo de la duración del tratamiento necesaria de la temperatura de tratamiento térmico seleccionada. Con los materiales de laca según la presente invención se obtienen unos barnizados de laca que se adhieren bien sobre el metal, que son sólidos al agua y se destacan por un elevado brillo. Las partes indicadas en los ejemplos siguientes son, siempre que no se indique otra cosa, partes en peso.

15.

20.

Ejemplo 1 -

136,0 partes de pentaeritrita, 126,2 partes de ácido de primeras grasas naturales y 134,5 partes de anhídrido del ácido ftálico se esterifican bajo agitación en una atmósfera de nitrógeno a 220°C, hasta un índice de acidez de 6 y una viscosidad de aprox. 260 segundos (medido al 40% en xilol según DIN 53211).

25.

30.

Esta resina alquídica, totalmente insoluble en agua después de agregar aminas, que contiene el

328204



-10-

- poliol y el ácido dicarboxílico en una proporción molecular de 1,1:1, se hace reaccionar entonces al semiéster con 35,9 partes de anhídrido del ácido tetrahidroftálico en 30 minutos a 140°C. La resina así obtenida, con el índice de acidez 40, se disuelve el 63,5% en etilenglicolmonobutiléter, se mezcla después a temperatura ambiente con dimetiletanolamina en tales cantidades y con agua destilada se diluye a un contenido de resina alquídica del 55% de manera que una ulterior dilución de esta solución con agua a un contenido de resina alquídica del 30% tenga un valor pH de 6,8-7,0 (medido con papel indicador especial de Merck, zona pH 6,4 - 8,0).
- La viscosidad de esta solución al 30% es de aprox. 130 segundos.
15. Una laca de 45,5 partes de la solución al 55%, 15,0 partes de dióxido de titanio (rutilo), 8,4 partes de una solución acuosa al 60% usual de una resina melamínica, tal y como se obtiene como componente de endurecimiento para lacas al fuego diluibles con agua mediante condensación de melamina con formaldehído y esterificación de los radicales metilólicos mediante metanol, con una viscosidad de 25 segundos, y 31,2 partes de agua se aplica después de un tiempo de maduración de 72 horas con pistola sobre chapas.
20. Las chapas provistas del barniz de laca se tratan térmicamente, después de un tiempo de ventilación de 10 minutos, durante 30 minutos a 150°C. Se obtienen barnices de laca blanco puro, bien endurecidos, con un grado de brillo de 73.
25. La determinación del brillo se efectúa
- 30.



según ASTM.D 523-53T con un ángulo de reflexión de 20° en un medidor de brillos Gradner. Contra mayor sea el valor indicado mejor es el brillo.

Ejemplo 2 -

5. Esterificando pentaeritrita, ácido de primera grasa natural, anhídrido del ácido ftálico y anhídrido del ácido tetrahidroftálico en las proporciones cuantitativas indicadas en el ejemplo 1, pero conjuntamente en una etapa hasta el índice de acidez 40 y disolviendo este producto como descrito en el ejemplo 1, entonces una laca preparada de la solución al 55%, según el ejemplo 1, muestra bajo las mismas condiciones de tratamiento termico, un barniz de laca con un grado de brillo de solo 14 y una resistencia al agua muy mala. Ya después de 10 días de aguado se presentan ampollas en la capa de barniz mientras que el barniz de laca según el ejemplo 1 también después de 20 días de aguado está aún totalmente libre de ampollas.

Ejemplo 3 -

20. Si la resina alquídica insoluble en agua, descrita en el ejemplo 1, en lugar de con anhídrido del ácido tetrahidroftálico se pone en reacción con los anhídridos de ácido, mencionados en la tabla a continuación, en cantidades cuantitativas de manera que se formen semiésteres de resina alquídica comparables con índices de ácido finales aproximadamente iguales, y si de estas resinas se preparan soluciones neutralizadas al 55%, según el ejemplo 1, entonces se obtienen lacas de la composición del ejemplo 1, que, contrario al ejemplo 1 dan solo lacas mates hasta débilmente brillantes.

328204



-12-

Los grados de brillo que se alcanzan resultan en parte más reducidos si las lacas se diluyen a un contenido de aglutinantes del 25%, lo que frecuentemente se efectúa para lograr lacas de viscosidad especialmente baja con buenas propiedades de aplicación.

5.

	<u>Ejemplo 1</u>	<u>Ejemplo 3a</u>	<u>Ejemplo 3b</u>	<u>Ejemplo 3c</u>	<u>Ejemplo 3d</u>	<u>Ejemplo 3e</u>
Anhidrido empleado para la obtención	Anhidrido del ácido tetrahidro ftálico	Anhidrido del ácido ftálico	Anhidrido del ácido succínico	Anhidrido del ácido maleico	Anhidrido del ácido trimeftálico	Anhidrido del ácido hexahidro ftálico
Indice de acidez del semiéster de resina alquídica	40	40	42	38	39	40
Grado de brillo de la laca tratada térmicamente a 150°C según el ejemplo 1	73	50	28	39	10	14
Grado de brillo de los barnices de laca efectuados con lacas ulteriormente diluidas con agua	70	28	24	20	20	30

10.

El ejemplo que ahora sigue muestra claramente que solo los semiésteres de la presente invención de resinas alquídicas insolubles en agua con índices ácidos inferiores a aprox. 15, que contienen polioles y ácido dicarboxílicos en proporción molecular de aprox. 1:1 hasta 1,3:1, con anhídrido del ácido tetrahidroftálico suministran materias primas para lacas brillantes, mientras que el semiéster de anhídrido del



ácido tetrahidroftálico y resinas alquídicas, que también poseen índices de acidez inferiores a 15, pero que sin embargo tienen una proporción molecular entre poliol y ácido dicarboxílico de por ej.

5. 1,35:1, solo suministran materias primas para lacas mates.

Ejemplo 4 -

10. De 136,0 partes de pentaeritrita, 126,2 partes de ácido de primeras grasas naturales y 109,5 partes de anhídrido del ácido ftálico se prepara, como descrito en el ejemplo 1, una resina alquídica con el índice de ácido 6. Esta resina alquídica es, debido a su mayor exceso en poliol, considerablemente de menos molecularidad y menos viscosa. Se reacciona, como indicado en el ejemplo 1, con 33,7 partes de anhídrido del ácido tetrahidroftálico de manera que se forme una resina comparable con el índice de acidez 40. Si se prepara de la resina alquídica así obtenida según el ejemplo 1 una laca y esta se aplica con pistola
15. sobre chapas, se obtiene después de un período de ventilación de 10 minutos y un tiempo de endurecimiento de 30 minutos a 150°C, barnices de laca mate con un grado de brillo inferior a 10.
- 20.

Ejemplo 5 -

25. 136,0 partes de pentaeritrita, 84,0 partes de ácido de grasa de aceite de coco, 149,0 partes de ácido ricinólico y 125,8 partes de anhídrido del ácido ftálico se esterifican agitando en una atmósfera de nitrógeno inicialmente a 180°C, después a
30. 200°C hasta el índice ácido 5.

328204

21 JUN 1966



-14-

- Esta resina alquídica, después de la adición de amina totalmente insoluble en agua, que contiene poliol y ácido dicarbónico en una proporción molecular de 1,18:1, se reacciona entonces a
5. semiéster con 60,8 partes de anhídrido del ácido tetrahidroftálico en 30 minutos a 140°C. La resina así obtenida con el índice de acidez 50 y una viscosidad de 68 segundos (medido al 40% en xilol) se transforma como indicado en el ejemplo 1 en una solución al
10. 55%. El valor pH asciende, medido según el método mencionado en el ejemplo 1, a 7,0.

- Una laca compuesta según el ejemplo 1 se aplica después de un tiempo de maduración de 72 horas con una pistola sobre chapas. Las chapas barnizadas
15. se tratan térmicamente, después del tiempo de ventilación usual, durante 30 minutos a 150°C. Se obtienen barnices de laca bien endurecidos con asimismo buena elasticidad, buena aplicación y un grado de brillo de 68.

20. Ejemplo 6 -

- 136,0 partes en peso de pentaeritrita, 126,2 partes en peso de ácido de primeras grasas naturales con el índice de acidez 340 - 350 y 134,5 partes en peso de anhídrido del ácido ftálico se condensan en una atmósfera de nitrógeno, agitando, a 220°C
25. hasta que se obtiene una resina alquídica con el índice de acidez 6 y la viscosidad 233 segundos (al 40% en xilol, medido según DIN 53 211). 366,1 partes en peso de esta resina alquídica soluble en agua, que contiene poliol y ácido dicarboxílico en proporción molecu-
- 30.



- lar 1,1:1, se reaccionan con 39,1 partes en peso de anhídrido del ácido endometilentetrahidroftálico a 160°C, hasta que se ha formado una resina del índice ácido 40, que se disuelve al 63,5% en etilenglicol-monobutiléter. Después de enfriar a temperatura ambiente se mezcla la solución con dimetiletanolamina en tales cantidades y se diluye con agua a un contenido del 55% de resina aquídica de manera que una ulterior dilución de esta solución con agua a 30% tenga un valor pH de 6,8 - 7,0 (medido con papel indicador especial Merck, margen pH 6,4 - 8,0).
- 5.
- 10.

- Una laca de 45,4 partes en peso de la solución al 55%, 15,0 partes en peso de dióxido de titanio (rutilo), 8,4 partes en peso de una solución acuosa usual al 60% de una resina melamínica, tal y como se obtiene como componente endurecedor para lacas al fuego diluibles con agua mediante condensación de melamina con formaldehído y eterización de los radicales metilólicos mediante metanol, con una viscosidad de 25 segundos y 31,2 partes en peso de agua, se aplica después de un tiempo de maduración de 72 horas con una pistola sobre chapas. Las chapas laqueadas se tratan térmicamente después de un tiempo de ventilación de 10 minutos durante 30 minutos a 150°. Se obtienen barnices de laca blancos bien endurecidos con un grado de brillo de 68.
- 15.
- 20.
- 25.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones
- 30.

32820421 JUN 26



-16-

anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos Solicitudes de Patente presentadas en Alemania números F 46 426 IVc/22g de 24 de junio de 1.965 y F 46 889 IVc/22g de 13 de agosto de 1.965 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE LACAS DE FUEGO ACUOSAS"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª - Procedimiento para la obtención de lacas al fuego acuosas, a base de sales amínicas de semiésteres de resinas alquídicas, que contienen radicales hidroxilo, modificadas con ácido graso, con índices de acidez inferior a 15, que contienen condensados polioles y ácido dicarboxílicos en proporción molecular entre aprox. 1:1 y 1,3:1, en caso dado con un contenido en disolventes orgánicos miscibles con agua y/o aminoplásticos y preferentemente pigmentos, caracterizado porque como semiésteres se emplea el semiéster del ácido tetrahidroftálico o el semiéster del ácido endometilentetrahidroftálico.

2ª - Procedimiento para la obtención de lacas al fuego acuosas, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

328204 21 JUN



-17-

Esta Memoria consta de diecisiete hojas  
escritas a máquina por una sola cara,

Madrid, 21 JUN. 1966

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEDO Y MODEI

P. Firmado: J. Fernández Rula