

P.- 34.381

JFS 67-296 jt.

d- 4220

336806

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 14 de Febrero de 1.967, con el núm. 336.806

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de CELANESE COATINGS COMPANY (anteriormente conocida como DEVOE & RAYNOLDS COMPANY, INC.) entidad norteamericana, establecida en Federal Land Bank Building, 224 East Broadway, Louisville, Kentucky, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COMPOSICIONES SUSCEPTIBLES DE SER CURADAS"

Este invento se refiere a composiciones de ésteres epoxídicos modificados. Más particularmente, este invento concierne a ésteres epoxídicos que contienen modificaciones de poliuretano, resultando las modificaciones

23.3.67.



de la reacción, con poliisocianatos, de grupos hidroxilo de los ésteres epoxídicos.

5 Los aceites secantes modificados con poliuretano son composiciones bien conocidas que se utilizan bastante extensamente en la industria de los recubrimientos. Los aceites secantes modificados con poliuretano son preparados tratando primeramente con alcohol un aceite vegetal etilénicamente insaturado del tipo secante o semi-secante, con un alcohol polivalente, para producir ésteres
10 que contienen hidroxilo. Los ésteres resultantes son entonces acoplados mediante enlaces uretano, por reacción de poliisocianatos con los grupos hidroxilo de los ésteres.

15 Los aceites secantes modificados con poliuretano son de secado rápido y resistentes a la abrasión. Su resistencia a la abrasión es mucho mejor que la de los aceites secantes no modificados o las resinas alcídicas convencionales.

20 Los ésteres epoxídicos son también composiciones bien conocidas en el campo de los recubrimientos. Los ésteres epoxídicos son preparados esterificando resinas de poliepóxido con ácidos de aceites vegetales etilénicamente insaturados. Los recubrimientos preparados a partir de ésteres epoxídicos tienen propiedades de resistencia
25 química superiores a las de los recubrimientos preparados a partir de las resinas alcídicas, especialmente en la resistencia a los álcalis.

30 Las composiciones de este invento son ésteres epoxídicos modificados con poliuretano. Con este invento, se combinan las excelentes propiedades de los ésteres epoxídicos.
23.3.67.



xídicos con las excelentes propiedades de los aceites secan
tes modificados con poliuretano, dando como resultado re-
cubrimientos que tienen un rápido o corto tiempo de seca-
do, excelente resistencia a la abrasión, resistencias quí-
mica y al agua mejoradas y resistencias a los álcalis y
5 ácidos especialmente buenas.

Los ésteres epoxídicos modificados con poliure-
retano de este invento son preparados haciendo reaccionar:
(A) un éster de ácido graso etilénicamente insaturado de
10 un compuesto poli(1,2-epoxídico), en que dicho éster está
exento de grupos epoxídicos sin reaccionar y contiene un
promedio de aproximadamente un grupo hidroxilo alcohólico
por molécula; (B) un éster de ácido graso etilénicamente
insaturado de un compuesto poli(1,2 epoxídico) en que di-
15 cho éster está exento de grupos epoxídicos sin reaccionar
y contiene un promedio de aproximadamente dos grupos hi-
droxilo alcohólicos por molécula, y (C) un compuesto de
diisocianato que contiene dos grupos isocianato y ningún
otro grupo susceptible de reaccionar con grupos hidroxilo.
20 El monohidroxi éster (A), el dihidroxi éster (B) y el
diisocianato (C) son hechos reaccionar en una relación de
dos moles de (A) por n moles de (B) por n + 1 moles de
(C), en que n es un número entre 1 y 15. El éster epoxídi-
co modificado con poliuretano resultante no contiene gru-
25 pos isocianato sin reaccionar.

Los ésteres epoxídicos utilizados en este in-
vento contienen un promedio de 1 y 2 grupos hidroxilo por
molécula y se preparan haciendo reaccionar un ácido graso
insaturado con un poliepóxido. Los ésteres epoxídicos no
30 contienen grupos epoxidos sin reaccionar. Cuando un ácido

23.3.67.



carboxílico es hecho reaccionar con un grupo epóxido se forma un grupo éster y un grupo hidroxilo. Así, cuando dos moles de un ácido son hechos reaccionar con 1 mol de un diepóxido, resulta un dihidroxidiéster. Cuando se utiliza una mayor cantidad de ácido, tal como 3 moles de ácido carboxílico con 1 mol de diepóxido, se forma en primer lugar un dihidroxi-diéster. El ácido que no ha reaccionado puede ser condensado después con uno de los grupos hidroxilo formados, para formar un monohidroxi-triéster, con eliminación de agua. Cuando se utilizan poliepóxidos que contienen más de dos grupos epóxido, se pueden preparar poliésteres monovalentes y divalentes, utilizando la relación apropiada de ácido a grupos epóxido. Si los poliepóxidos contienen grupos hidroxilo así como grupos epóxido, estos grupos hidroxilo deberán ser incluidos cuando se determine la relación apropiada de reaccionantes de ácido y de poliepóxido.

Las composiciones de este invento son preparadas haciendo reaccionar con diisocianatos los ésteres epoxidicos que contienen hidroxilo. Los grupos hidroxilo de los ésteres se combinan con los isocianatos, formando poliuretanos. Los dihidroxi ésteres y los diisocianatos se unen entre sí para formar cadenas de polímeros y los monohidroxi ésteres actúan como terminadores de cadena. Por ejemplo, un mol de un dihidroxi éster reaccionará con dos moles de un diisocianato para formar un compuesto intermedio que contiene dos grupos isocianato sin reaccionar. Entonces, dos moles de un monohidroxi éster reaccionarán con los grupos isocianato para formar un polímero de poliuretano. Si se hacen reaccionar 5 moles de un dihidro-

23.3.67.

336806



xi-éster con 6 moles de diisocianato, resulta también un polímero que contiene dos grupos isocianato sin reaccionar. Entonces, dos moles de monohidroxi éster reaccionarán con los grupos isocianato para terminar las cadenas de polímero. Haciendo reaccionar n moles de dihidroxi éster con $n + 1$ moles de diisocianato y 2 moles de monohidroxi éster, se producen composiciones poliméricas. Se pueden producir, haciendo variar n , una amplia variedad de polímeros de diferente peso molecular. Sin embargo, con el fin de obtener composiciones que tengan buenas características de solubilidad y viscosidades en solución deseables, se prefiere controlar el peso molecular limitando n a un valor de aproximadamente 15.

Los poliepóxidos útiles en este invento contienen más de un grupo 1,2 epoxi por molécula. Los poliepóxidos más preferidos son diglicidil éteres de fenoles divalentes que se preparan haciendo reaccionar un fenol divalente con un exceso molar de epiclorhidrina, utilizando álcali cáustico como agente de condensación y deshidrohalogenación. Dichos poliepóxidos son sustancialmente monoméricos y tienen pesos moleculares que oscilan entre aproximadamente 222 y aproximadamente 500. Los fenoles divalentes de los que se derivan los diglicidil éteres, incluyen *p,p'*-dihidroxi-difenil propano (Bisfenol A), resorcina, hidroquinona, *p,p'*-dihidroxi-difenilo, dihidroxi-difenil metano, dihidroxibenzofenona, dihidroxi-difenil sulfona, y derivados bromados y clorados en los anillos aromáticos de estos fenoles.

También se pueden utilizar en este invento poliepóxidos poliméricos. Dichos poliepóxidos son preparados.

23.5.67.



dos haciendo reaccionar menos de dos moles de epíclorhidrina con 1 mol de fenol divalente, utilizando una cantidad de álcali cáustico sustancialmente equivalente a la de epíclorhidrina. Estos poliepóxidos, además de grupos glicidil éter, contienen grupos hidroxilo. Por ejemplo, el producto de reacción de 3 moles de epíclorhidrina y 2 moles de fenol divalente contiene, en teoría, dos grupos glicidil éter y un grupo hidroxilo. Para preparar un dihidroxi poliéster a partir de este poliepóxido, se deben hacer reaccionar tres moles de ácido carboxílico con 1 mol del poliepóxido, y para un monohidroxi poliéster, se necesitan 4 moles de ácido carboxílico. Poliepóxidos poliméricos útiles para este invento son preparados con 1,2 a aproximadamente 2 moles de epíclorhidrina por mol de fenol divalente. Los poliepóxidos preferidos tienen pesos moleculares que llegan hasta aproximadamente 1000.

Poliepóxidos adicionales útiles en este invento son los obtenidos por epoxidación de hidrocarburos insaturados. Dichos compuestos incluyen dióxido de vinil ciclohexeno, 3,4-epoxiciclohexano carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, sebacato de bis(3,4-epoxi ciclohexilmetilo), bis(3,4-epoxi ciclohexano carboxilato) de 1,5-pentanodiol, dicitlopentadieno diepóxido y similares. Estos compuestos son hidrocarburos, éteres hidrocarbonados o ésteres hidrocarbonados epoxidados, en que los hidrocarburos son alifáticos o alicíclicos y contienen al menos dos grupos etilénicamente insaturados antes de la epoxidación.

Los ácidos grasos insaturados que son hechos reaccionar con los poliepóxidos son ácidos monocarboxílicos que contienen desde aproximadamente 12 a aproximadamente 30

23.3.67.



mente 24 átomos de carbono. Dichos ácidos se derivan de grasas y aceites de origen natural o pueden ser de procedencia sintética. Ejemplos de ácidos apropiados son los derivados de aceite de linaza, aceite de oiticica, aceite de ricino deshidratado, aceite de alazor, aceite de soja, aceite de tall, etc. Dichos ácidos incluyen los ácidos li
5 noleico, linolénico, oleosteárico, oleico, licanico, eru
cico palmitoleico, miristoleico, araquidónico y similares.

Los diisocianatos utilizados en este invento
10 contienen dos grupos NCO y ningún otro grupo susceptible de reaccionar con grupos hidroxilo. Ejemplos de diisocianat
os son diisocianato de tolileno, diisocianato de difenil metano, diisocianato de hexametileno, diisocianato de 1,5-naftaleno y diisocianato de xilileno.

15 Para preparar los ésteres epoxídicos, el poliepóxido y el ácido graso son calentador a una temperatura de aproximadamente 100°C a aproximadamente 200°C, para realizar la reacción entre carboxilo y epoxi. Calentamient
os adicionales a temperaturas hasta de aproximadamente
20 275°C son eficaces para la condensación de carboxilo e hidroxilo. En la última reacción, el agua es un subproduct
o y es retirada según se forma. Se emplean generalmente disolventes, tales como hidrocarburos aromáticos, (tolueno, xileno y similares) o cetonas (metil etil cetona y me
25 til isobutil cetona) para facilitar la manipulación de los reaccionantes y productos. No son necesarios catalizad
ores, pero se pueden utilizar para acortar los tiempos de reacción. Los catalizadores preferidos son de tipo bás
ico e incluyen cantidades catalíticas de hidróxidos de sodio, potasio, o calcio, carbonatos de litio, sodio o po
30

23.3.67.

336806



tasio, aminas terciarias y compuestos de amonio cuaternario. Se determina el momento en que la reacción está completa mediante el índice de ácido, es decir, cuando el índice de ácido de la mezcla de reacción desciende hasta menos de aproximadamente 10, se dice que la reacción de esterificación está completa.

La reacción de los ésteres epoxídicos con el diisocianato se puede realizar desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente 150°C. Sin embargo, se prefiere añadir lentamente el diisocianato al éster epoxídico, mientras se mantiene la temperatura entre aproximadamente 75 y 125°C. Se continúa la reacción hasta que no quedan grupos isocianato. La presencia o ausencia de grupos isocianato es determinada por el siguiente ensayo:

Una gota de los reaccionantes es disuelta en aproximadamente 5 cm³ de acetona en un tubo de ensayo. Se añade a la solución una gota de una solución acuosa saturada de nitrito de sodio. La formación de un color naranja o ámbar claro en un espacio de 10 a 50 segundos indica la presencia de grupos isocianato que no han reaccionado. Ninguna formación de color indica que todos los grupos isocianato han reaccionado.

Los ésteres epoxídicos modificados con uretano pueden ser utilizados en barnices, esmaltes y diversas aplicaciones de recubrimientos protectores. Son utilizados normalmente como soluciones en disolventes convencionales para pinturas, y pueden ser aplicados mediante cualesquiera técnicas de recubrimiento convencionales, tales como aplicación con brocha, pulverización, inmersión y similares. Los recubrimientos curarán a la temperatura ambiente.

23.3.67.

336806



te, o pueden curar calentando a temperaturas elevadas hasta de aproximadamente 175 a 200°C. Se pueden utilizar agentes secadores, tales como sales de plomo, cobalto, manganeso y tierras raras (por ejemplo naftenatos), para obtener curados más rápidos, especialmente en formulaciones de secado en aire.

Los siguientes ejemplos están dados para explicar adicionalmente este invento. Las partes, cuando se expresan, significan partes en peso.

10 Ejemplo A. Preparación de dihidroxi-diéster de poliepóxido. A un matraz de reacción apropiado, equipado con un agitador, termómetro y condensador se añaden 840 partes de ácidos grasos de aceite de linaza, 570 partes del diglicidil éter de Bisfenol A que tiene un peso equivalente de epóxido de 190, y 3,0 partes de carbonato de litio pulverizado, Se aplican calentamiento y agitación, elevándose la temperatura hasta 150°C. La temperatura es mantenida en 150°C durante 6 horas, hasta que el índice de ácido es de 1,2.

20 Ejemplo B.- Preparación de monohidroxi triéster de poliepóxido. A un matraz de reacción apropiado equipado con un aparato de destilación azeotrópica Dean-Stark, un agitador y un termómetro, se añaden 850 partes de ácidos grasos de aceite de linaza, 380 partes del diglicidil éter de Bisfenol A que tiene un peso equivalente de epóxido de 190, 90 partes de xileno y 0,5 partes de carbonato de litio. Los reaccionantes son calentados con agitación durante 2 horas a 140°C, en cuyo momento el índice de ácido es de 35 (índice de ácido inicial 141). La temperatura es elevada entonces hasta 250°C y es manteni-

30
23.3.67.

31 MAR.



nida en este valor durante 2,5 horas, en cuyo momento el índice de ácido es de 1,1.

Ejemplo 1

5 A un matraz de reacción apropiado, equipado con un agitador termómetro y condensador, se añaden 47 partes del dihidroxi diéster del Ejemplo A, 126 partes del monohidroxi triéster del Ejemplo B y 183 partes del xileno. Se aplica calor, elevando la temperatura hasta 100°C. A la solución resultante se añade lentamente diisocianato de toluileno (17,4 partes). Se continúa el calentamiento a 100°C, hasta que se obtiene un ensayo negativo de isocianato. Los reaccionantes están presentes en las relaciones de 1 mol del dihidroxi éster, 2 moles del monohidroxi éster y 2 moles de diisocianato. La solución resinosa resultante, cuando es reducida hasta un contenido de 10 15 50% de sólidos con xileno, tiene una viscosidad Gardner-Holdt de A a 25°C y una densidad de 944 g/l a 25°C.

A la solución de éster epoxídico modificado con uretano (al 50% de sólidos en xileno), se añaden 0,4% de plomo y 0,04% de cobalto en forma de las sales de nafte 20 nato (porcentajes basados en el peso de metal a sólido de resinas). Se preparan películas sobre una placa de estaño electrolítico utilizando una rasqueta dosificadora de 0,075 mm. Después de secar durante aproximadamente 3 días a la temperatura ambiente, las películas están bien curadas 25 y exhiben buena adhesión al substrato. Las películas soportan un ensayo de impacto de 3,164 julios y exhiben sólo un ligero enturbiamiento cuando son impregnadas con una solución en agua de hidróxido de sodio al 1% durante 24 horas, y una formación de ampollas muy pequeña cuando son 30

23.3.67.



mantenidas en agua destilada durante 72 horas.

Ejemplo 2

Utilizando el mismo procedimiento que se describe en el Ejemplo 1, se hacen reaccionar, con 15,7 partes de diisocianato de toluileno, 56,4 partes del dihidroxi diéster del ejemplo A, y 75,7 partes del monohidroxi triéster del ejemplo B, en 144 partes de xileno. El éster epoxídico modificado con uretano resultante, cuando está disuelto hasta 50% de sólidos con xileno, tiene una viscosidad Gardner-Holdt de G a 25°C, y una densidad de 953 g/l a 25°C. En este ejemplo, el dihidroxi éster, el monohidroxi éster y el diisocianato son hechos reaccionar en la relación molar de 2 a 2 a 3.

A la solución de éster epoxídico modificado con uretano (al 50% de sólidos en xileno) se añaden 0,4% de plomo y 0,04% de cobalto en forma de las sales de nftenato. Se preparan películas sobre una placa de estaño electrolítico con una rasqueta dosificadora de 0,075 mm. Después de secar durante aproximadamente 3 días a la temperatura ambiente, las películas están bien curadas. Las películas soportan un ensayo de impacto de 3,164 julios y exhiben solo un ligero enturbiamiento cuando son mantenidas en una solución en agua de hidróxido de sodio al 1% durante 24 horas, y en agua destilada durante 72 horas.

Ejemplo 3

Utilizando el mismo procedimiento que se describe en el Ejemplo 1, se hacen reaccionar 34,7 partes del dihidroxi diéster del ejemplo A y 75,7 partes del monohidroxi triéster del Ejemplo B en 180 partes de xileno, con 20,9 partes de diisocianato de toluileno (siendo la rela-



ción molar de los reaccionantes de 3 a 2 a 4 respectivamente). El éster epoxídico modificado con uretano resultante, al 50% de sólidos en xileno tiene una viscosidad Gardner-Holdt de I a 25°C y una densidad de 949 g/l. a 25°C. Las películas, preparadas tal como se describe en el Ejemplo 1, están bien curadas después de permanecer a la temperatura ambiente durante 72 horas. Las películas exhiben buena adherencia, flexibilidad y resistencia a la deformación y excelente resistencia a los álcalis.

10 Ejemplo 4

Utilizando el mismo procedimiento que se describe en el Ejemplo 1, se hacen reaccionar 94 partes del dihidroxi diéster del ejemplo A y 63 partes del monohidroxi triéster del Ejemplo B en 177 partes de xileno con 20,7 partes de diisocianato de tolueno (siendo la relación molar de reaccionantes de 4 a 2 a 5 respectivamente). La resina, cuando está disuelta a 50% de sólidos en xileno, tiene una viscosidad Gardner-Holdt de 0 a 25°C y una densidad de 950 g/l, a 25°C. Las películas, preparadas tal como se describe en el Ejemplo 1, están bien curadas después de secar durante 3 días a la temperatura ambiente. Cuando son mantenidas durante 24 horas en solución de hidróxido de sodio al 1%, las películas no resultan dañadas y muestran solo un ligero enturbiamiento.

25 Ejemplo 5

Utilizando el mismo procedimiento que se describe en el Ejemplo 1, se hacen reaccionar 112,8 partes del dihidroxi diéster del Ejemplo A, 50,4 partes del monohidroxi triéster del Ejemplo B y 24,4 partes de diisocianato de tolueno (relación molar de 6 a 2 a 7, respectivamente).

30
23.3.67.



mente) en 187,6 partes de xileno. El éster epoxídico modificado con uretano resultante, cuando está disuelto a 50% de sólidos en xileno, tiene una viscosidad Gardner-Holdt de T a 25°C y una densidad a 25°C de 944 g/l. Las películas preparadas y curadas tal como se describe en el Ejemplo 1, exhiben excelente resistencia a los álcalis y al agua, y buenas propiedades de flexibilidad, adherencia y resistencia al desgaste por uso.

Ejemplo 6

Utilizando el mismo procedimiento que se describe en el Ejemplo 1, se hacen reaccionar 150,3 partes del dihidroxi diéster del Ejemplo A, 50,4 partes del monohidroxi triéster del Ejemplo B, y 31,4 partes de diisocianato de toluileno (relación molar de 8 a 2 a 9 respectivamente) en 232 partes de xileno. La resina resultante, al 50% de sólidos en xileno, tiene una viscosidad Gardner-Holdt de Z a 25°C y una densidad a 25°C de 956 g/l. Películas preparadas y curadas tal como se describe en el Ejemplo 1, exhiben buena resistencia a los álcalis, al agua y a la deformación.

Ejemplo 7

Utilizando el mismo procedimiento que se describe en el Ejemplo 1, se hacen reaccionar 155,1 partes de dihidroxi diéster del ejemplo A, 37,8 partes de monohidroxi-triéster del Ejemplo B y 31,32 partes de diisocianato de toluileno (relación molar de 11 a 2 a 12 respectivamente) en 336 partes de xileno. La solución resultante (al 40% de sólidos) tiene una viscosidad Gardner-Holdt de H a 25°C. Películas, preparadas y curadas tal como se describe en el Ejemplo 1, exhiben buena resistencia a los ál

23.3.67.



calis, al agua y a la deformación.

Se ha de sobreentender que la precedente descripción detallada está dada simplemente a título de ilustración y que se pueden efectuar en ella muchas variaciones sin apartarse del espíritu del invento.

5

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 17 de Febrero de 1.966, bajo el número 528.088, 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 solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15

1.- Un procedimiento de preparación de composiciones susceptibles de ser curadas, que comprende hacer reaccionar (A) un éster de ácido graso insaturado de un compuesto poli(1,2-epoxídico), en que dicho éster está exento de grupos epoxídicos sin reaccionar y contiene un promedio de aproximadamente un grupo hidroxilo alcohólico por molécula, (B) un éster de ácido graso insaturado de un compuesto poli(1,2 epoxídico), en que dicho éster está exento de grupos epoxídicos sin reaccionar y contiene un promedio de aproximadamente dos grupos hidroxilo alco-

20

24

23.3.67.



hólicos por molécula, y (C) un compuesto de diisocianato que contiene dos grupos isocianato y ningún otro grupo susceptible de reaccionar con grupos hidroxilo, en que (A), (B) y (C) son hechos reaccionar en la relación de dos moles de (A), por n moles de (B) por n + 1 moles de (C), en que n es un número de 1 a 15, y en que dicho producto de reacción está sustancialmente exento de grupos isocianato que no han reaccionado.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que (A) es un triéster (de ácido graso insaturado) de un compuesto di(1,2 epoxídico) y (B) es un diéster (de ácido graso insaturado) de un compuesto di(1,2 epoxídico).

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en que el compuesto poli(1,2 epoxídico) es el diglicidil éter de p,p'-dihidroxi difenil propano.

4.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en que el ácido graso insaturado es ácido graso de aceite de linaza.

5.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en que el ácido graso insaturado es ácido graso de aceite de tall.

6.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en que el compuesto de diisocianato es diisocianato de toluileno.

7.- Un procedimiento de preparación de composiciones susceptibles de ser curadas.

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

31



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

Madrid,

31 MAR 1967

P. A.

Albano de Elizaburu
por Poder

336806

G.D.S.
23.3.67.