



20 MAY. 1961

PATENTE DE INVENCION

Le A 10 031-Sp.

Memoria Descriptiva 340998

sobre:

"PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE REVESTIMIENTOS DE
LACA".-

Solicitante: FABENTABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad
alemana, residente en Leverkusen Bayerwerk, Alemania.

La presente invención se refiere a
lacas acuosas con un contenido en sales amónicas
de así llamados aceites de maleinato parcialmente
esterificados con alcoholes multivalentes, es decir,
5. de productos de adición del ácido maleico, o bien su

340998

28 MAY. 1961

- anhidrido u homólogos del mismo, a ésteres insaturados del ácido graso (véase por ejemplo Journal of the Oil and Colour Chemist' Association, Tomo 47, (1964), página 768 y siguientes, y la patente belga 633.074, especialmente página 7) y disolventes orgánicos, en caso dado miscibles con agua, como facilitadores de la solución, tal y como por ejemplo se conocen de Paint Manufacture Tomo 36, nº 5 (Mayo 1966), página 50, columna izquierda, segundo párrafo completo, así como de la patente belga 618.504.
- 5.
- 10.

- Las lacas acuosas según la presente invención se caracterizan, en comparación con estas lacas conocidas, porque las sales amónicas contenidas en ellas son ésteres parciales de aceites de maleinato, que contienen grupos de uretano, en caso dado modificados aun con policarboxilatos.
- 15.

- Estas nuevas lacas dan películas de laca con una estabilidad más elevada contra el agua, mayor dureza y mejor estabilidad a los efectos de las influencias atmosféricas en comparación con los aceites de maleinato parcialmente esterificados, arriba mencionados (Paint Manufacture loc.cit., Patente belga 618 504).
- 20.

- El contenido en radicales de uretano de los aceites de maleinato modificados según la presente invención, en que se basan las sales amónicas, sus índices de acidez y alcalino para garantizar una diluibilidad en agua suficiente de sus sales amónicas, cada vez superior a 30, preferentemente entre aproximadamente 50 y aproximadamente 100 y la disolución de
- 25.
- 30.



340998

5. las sales amónicas en agua debe tener un pH entre aproximadamente 6,5 y aproximadamente 8,5, deberá ser tan elevado de manera que corresponda a aproximadamente 0,05 y preferentemente hasta aproximadamente 0,2 equivalentes de nitrógeno por 100 g de aceite de maleinato.

10. Los aceites de maleinato se pueden obtener en forma conocida mediante adición de, preferentemente, anhídrido maleico, o en caso dado ácido maleico, o también ácido fumárico, a ésteres insaturados del ácido graso. Para ello son adecuados, por ejemplo, el éster del ácido graso del aceite de linaza, el ácido graso del aceite de alazor, el ácido graso del aceite de soja, el ácido graso de aceites de ricino, el
15. ácido graso del aceite taloleico y el ácido graso del aceite de madera con usualmente glicerina, tal y como se encuentran en los aceites naturales. Pero también se pueden emplear ésteres obtenidos sintéticamente de
20. otros polialcoholes, por ejemplo, del trimetiloletano y -propano, de la pentaeritrita, de la dipentaeritrita o de la sorbita.

25. Por lo general es conveniente hacer reaccionar más de 1 mol de anhídrido maleico por mol de éster del ácido graso para que existan suficientes radicales ácidos para la ulterior reacción con los polioles y para lograr la solubilidad en agua. Preferentemente se hacen reaccionar de 1,8 hasta 2,2 moles aproximadamente de anhídrido maleico con 1 mol de éster. La reacción se realiza en una atmósfera de nitrógeno a temperaturas superiores a 100°C hasta que, con
30.

340998

26 MAY. 1957

dimctilanilina, ya no se pueda demostrar la presencia de anhídrido maleico libre, lo que, en la reacción entre, por ejemplo, aceite de linaza y anhídrido maleico a 230°C, es el caso después de unas 2 horas.

5. La modificación de los aceites de maleinato a productos con las características arriba mencionadas se puede efectuar de distinta forma. Preferentemente se hace reaccionar el aceite de maleinato con un alcohol multivalente, que ya contiene grupos de uretano, empleando tales proporciones cuantitativas y tales condiciones de reacción de manera que, el producto final posea el índice de acidez y alcalino deseado.

10. Preferentemente, se procede de manera que, por radical anhídrido o ácido dicarboxílico del aceite de maleinato se forme aproximadamente un radical éster, es decir que se formen polisemiésteres que contienen grupos de uretano.

15. Como es común en los poliésteres cuyo peso molecular, además de por las condiciones de reacción, se determina en escala especial por la proporción entre el poliol y el ácido policarboxílico como componente de reacción, así se influencia también en los polisemiésteres aquí preferentes de los aceites de maleinato su peso molecular esencialmente por la proporción de mezcla entre el aceite de maleinato y el polialcohol.

20. Si contiene el aceite de maleinato, por ejemplo de preferencia, aproximadamente 2 radicales anhídrido o bien 4 radicales carboxílico, entonces es

25.

30.

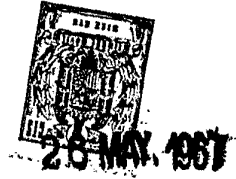


340998

26 MAY. 1957

- bifuncional en el sentido de una formación de semiéster. Haciendo reaccionar un aceite de maleinato de estos, hasta aquí bifuncional, con una cantidad equimolar de un poliol que contiene radicales de uretano, se obtiene un poliéster de longitud de cadena máxima, que tiende fácilmente a gelificar. Reaccionando, por otra parte, 1 mol de un aceite de maleinato, hasta aquí bifuncional, con aproximadamente 2 moles de un poliol que contiene grupos de uretano, entonces se obtiene un semiéster de mínima molecularidad. Mediante la selección de una proporción molar, del aceite de maleinato y el poliol, entre 1 y 2, resulta fácil el poder ajustar los polisemiésteres a pesos moleculares arbitrarios. Una zona preferente se encuentra en la proporción molar entre ambos componentes de aproximadamente 1:1,3 hasta 1:1,8.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los polioles que contienen grupos de uretano son productos de adición de isocianatos y polialcoholes, en los cuales se han hecho reaccionar los isocianatos y polialcoholes entre si en tales proporciones molares, de manera que todos los radicales de isocianato se hayan transformado en grupos de uretano y aún se disponga de suficientes radicales hidroxilo libres para la reacción con aceite de maleinato. Isocianatos adecuados son por ejemplo el fenilisocianato, el p-clorofenilisocianato, el ciclohexilisocianato, el etilendiisocianato, el 1,2-ciclohexilendiisocianato, el toluilendiisocianato-2,4 y -2,6, el difenilmetano-4,4'-diisocianato-2,4 y -2,6, el difenilmetano-4,4'-diisocianato-2,4 y -2,6, el difenilmetano-4,4'-diisocianato-2,4 y -2,6.
- 20.
- 25.
- 30.



340998

- socianato, el trifenilmetano-4,4', 4"-triiisocianato ,
el naftileno-1,5-diisocianato, el 3,3'-dicloro-4,4'-
bifenilen-diisocianato y el hexametilendiisocianato.
Polialcoholes adecuados son por ejemplo el etilengli-
col, el dietilenglicol, el trietilenglicol, el propi-
lenglicol, el butandiol-1,3 y -1,4, la glicerina, el
5. trimetilolpropano, la pentaeritrita, la sorbita, el
ciclohexandiol-1,2, -1,3 y -1,4, el 4,4'-dihidroxidi-
ciclohexilpropano y los 2,2-bis-(4-~~P~~-hidroxialcooxife-
nil)-alcanos o bién sus ésteres parciales con ácidos
10. grasos u otros ácidos monocarboxílicos, tales como el
ácido benzoico o los ácidos de resinas. Para evitar
la gelificación se recomienda el empleo simultáneo de
alcoholes monovalentes cuando se utilizan isocianatos
más que bifuncionales.
15.

- Los polialcoholes y los isocianatos se
pueden reunir en una atmósfera de nitrógeno a tempera-
tura ambiente calentandose mucho la masa de reacción
debido al calor de reacción que se libera. Preferente-
mente se procede sin embargo calentando previamente
20. los polialcoholes a una temperatura más elevada, por
ejemplo 130°C y a esta temperatura se hace reaccionar
lentamente con el isocianato de manera que la tempera-
tura de reacción una vez seleccionada no sea sobrepasa-
da.
25.

- Como en muchos casos, pequeños contenidos
de grupos de uretano en las materias primas de las la-
cas terminadas ya son suficientes, se pueden reaccio-
nar los polioles que contienen grupos de uretano tam-
30. bién, en caso dado con polialcoholes libres de grupos

340998



5. de uretano, con los aceites de maleinato. Es posible mezclar estos polialcoholes en el momento de reaccionar con el aceite de maleinato, pero también se pueden adicionar antes de la reacción del poliol con el isocianato de manera que el exceso en polioles con relación a los isocianatos sea tan grande que solo se transforme una parte de los polioles a polioles que contienen grupos de uretano. Este último procedimiento tendrá preferencia cuando los polioles de uretano no se mezclen en forma clara con el aceite de maleinato, ya que según esta forma de fabricación se forman mezclas de poliol que con los aceites de maleinato dan más rápidamente claras fusiones, de manera que está garantizada una reacción más igualada.
10. Los ácidos policarboxílicos o sus anhídridos, cuyos restos, junto con los restos de maleinato, pueden ser en caso dado componentes de los productos de reacción con los polioles que contienen grupos de uretano, se emplean convenientemente cuando para la aplicación deseada de la materia prima de la laca, al emplearse solo aceites de maleinato como componente de reacción, se formarían materias primas de lacas con un contenido en aceite demasiado elevado. Ácidos policarboxílicos o anhídridos adecuados para esto son los usualmente empleados en la fabricación de resina alquídica, tales como el anhídrido ftálico, el anhídrido tetrahidroftálico, el anhídrido trimelítico y el anhídrido pirromelítico, pero también el ácido adí-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

340998



25 MAY

5. pico y el ácido isoftálico. Estos ácidos o anhídridos se pueden reaccionar junto con los aceites de maleinato con los polioles, pero también se pueden hacer reaccionar ulteriormente con los ésteres parciales de los aceites de maleinato con los polioles que con tienen grupos de uretano.

10. La reacción de los aceites de maleinato y en caso dado de los ácidos o de los anhídridos con los polioles, que contienen grupos de uretano, y en caso dado con otros polialcoholes se efectúa convenientemente en una atmósfera de gas inerte, por ejemplo bajo nitrógeno, a temperaturas por encima de unos 100° aproximadamente, preferentemente a 140 - 150°C. Frecuentemente es suficiente un tiempo de reacción de 1/2 hasta 3 horas para obtener el producto de reacción claro. Si bajo el calor también se presenta inicialmente, una incompatibilidad entre los componen tes de reacción, ésta se puede eliminar mediante reacción previa del aceite de maleinato con agua para disociar los radicales de anhídrido.

15. Los componentes de reacción se deberán emplear en tales proporciones cuantitativas y reaccionar durante tanto tiempo de manera que aún existan suficientes radicales de carboxilo e hidroxilo libres para lograr con el amoniaco o las aminas adecuadas y, en caso dado, los disolventes orgánicos una suficiente diluibilidad con agua. Así puede ser por ejemplo suficiente un índice de acidez de 30 y un índice alcalino de 30. Mejor diluibilidad se logra sin embargo a un índice de acidez de 50 - 90 aproximada-

20.

25.

30.

340998



- mente y un índice alcalino de 50 -100 aproximadamente. Indices alcalinos y/o índices de acidez más elevados mejoran aún mas claramente la diluibilidad en agua, especialmente cuando se ha de prescindir del empleo simultáneo de disolventes orgánicos miscibles con agua.
5. Si los aglutinantes están destinados para procedimientos de aplicación electroforéticos, entonces el índice de acidez de las materias primas de las lacas debiera quedar, a ser posible, por debajo de 100, ya que se logran unos lacados especialmente buenos con aquellos aglutinantes cuya resistencia eléctrica específica es superior a 800 Ω . cm, medido en una solución acuosa que contiene 10% de aglutinante, y los elevados índices de acidez influyen grandemente la resistencia específica.
- 10.
- 15.

Como el contenido en grupos de uretano en las materias primas de las lacas determina las mencionadas mejoras en los lacados, tales como la dureza y la resistencia al agua, debiera la mezcla de reacción del aceite de maleinato, en caso dado, de ácido o anhídrido de poliol, conteniendo grupos de uretano, y, en caso dado, otros polialcoholes, esta compuesta de manera que el producto de reacción final contenga grupos de uretano en cantidad suficiente.

20.

Los aceites de maleinato modificados se pueden sintetizar, sin embargo, también en otra etapa. Así se puede, por ejemplo, primeramente, hacer reaccionar, en caso dado bajo empleo simultaneo de ácidos policarboxílicos o sus anhídridos, con los alcoholes multivalentes libres de grupos de uretano y los é

25.

30.



340998

- terés parciales obtenidos finalmente con los isocianatos, debiéndose sin embargo ajustar las proporciones cuantitativas de los distintos participantes en la reacción y las condiciones de reacción entre sí, de manera que se mantenga una cantidad suficiente de grupos de carboxilo y de hidroxilo libres y preferentemente que de cada radical de anhídrido o de ácido dicarboxílico del aceite de maleinato solo se forme aproximadamente un radical éster, de manera que finalmente se obtengan nuevamente polisemiésteres conteniendo grupos de uretano.
- 5.
- 10.

- Los aceites de maleinato modificados, que contienen grupos de uretano, terminados, se pueden disolver directamente en amoníaco o en agua que contenga una amina adecuada. Pero también se pueden preparar previamente soluciones en disolventes orgánicos total o parcialmente miscibles con agua que entonces, después de agregar el componente básico, se pueden seguir diluyendo con agua. Componentes básicos adecuados son además del amoníaco, por ejemplo la etilamina, dimetilamina, dietilamina, trietilamina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, dimetiletanolamina y la morfolina.
- 15.
- 20.

- Del gran número de disolventes orgánicos adecuados, total o parcialmente miscibles con agua, tales como los alcoholes, ésteres, cetonas, cetonalcóholes, éteres y éteralcóholes sean mencionados como ejemplos el éter etilenglicolmonometílico, -etílico, -butiletílico, el terc.-butanol- el isobutanol, el isopropanol- el dietilenglicol, el dioxano y la dime-
- 25.
- 30.



340998

26 MAY. 1967

tilformamida.

5. Si se emplean etanolaminas para la formación de la sal entonces en la mayoría de los casos es suficiente ajustar un valor pH de 7,0 - 7,5, aproximadamente medido en una muestra diluida con agua a un 10% de contenido en resina, para obtener soluciones claramente diluibles con agua, de buena estabilidad al almacenamiento.

10. Las lacas acuosas según la presente invención se pueden elaborar según los procedimientos de aplicación usuales, tales como inmersión, pulverización o rociado, especialmente bien, sin embargo, según el procedimiento de aplicación de electroforesis. Para las lacas a aplicar electroforéticamente se recomienda una dilución especialmente grande en agua, de manera que se formen lacas con contenidos en aglutinante del 10% y menos. Aun con soluciones mucho más diluidas, por ejemplo solo conteniendo aún un 0,1 - 1 % de aglutinante, se forman en brevisimo tiempo lacas solidamente adherentes de excelente fluidez y muy buena elasticidad y resistencia al agua.

15. Si los aglutinantes se emplean para la obtención de lacas pigmentadas se pueden emplear los pigmentos y las formas de incorporación conocidas. Además de pigmentos y materiales de relleno pueden contener las lacas también otros aditivos. Tales materiales auxiliares son, por ejemplo, las sales metálicas que actúan como secantes, desespumantes y humectadores, tales como las resinas de melamina, úrea y fenolformaldhido.

20.

25.

30.

340998 26 MAR 1954



5. Otras materias primas de lacas diluibles en agua, tales como las resinas alquídicas diluibles en agua y las resinas acrílicas diluibles en agua se pueden mejorar considerablemente mediante adición de las nuevas materias primas para lacas. De esta manera se pueden aplicar también tales materias primas de laca, por ejemplo, para el procedimiento de aplicación electroforético que sin la adición de los nuevos aglutinantes serian poco adecuadas para ello.

10. Preferentemente se endurecen los lacados preparados de las lacas según la presente invención a temperaturas más elevadas, por ejemplo a 150°C. Pero también a temperaturas considerablemente más bajas, por ejemplo a 60°C ó 20°C se obtienen lacados no pegajosos.

15. Las partes indicadas a continuación son, siempre que no se indique otra cosa, partes en peso.

Ejemplo 1

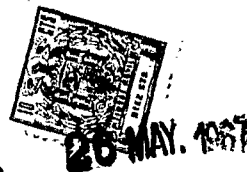
20. a) A 2728 partes de etilenglicol se gotean, agitando, y en una atmósfera de nitrógeno 1914 partes de toluilendiisocianato-2,4 de manera que la mezcla de reacción, por la reacción fuertemente exotérmica que se inicia, alcance una temperatura de aproximadamente unos 130°C. Terminada, la reacción se mantiene la temperatura de reacción de 130°C durante aproximadamente una hora y después se enfría.

30. Una mezcla de 738,5 partes de esta mezcla de polioliol, que contiene grupos de uretano, con 3738 partes de un aceite de maleinato preparado de aceite de linaza y anhídrido maleico en proporción molar 1:2 mediante adición a 230°C en una atmósfera de nitrógeno,

340998



5. con un índice de acidez que se puede medir después de disociación de los radicales anhídrido de 140-160 aproximadamente y una viscosidad de aproximadamente 30" (medido en una solución al 60% en dimetilformamida según DIN 53211) se calienta agitando a 145°C y se deja a esta temperatura hasta que se haya formado un producto de reacción claro con un índice de acidez de 64 y una viscosidad de 58" (al 40% en xileno).
10. Esta resina se disuelve entonces, aún caliente, al 87% en etilenglicolmonobutiléter y por debajo de 30°C se mezcla con tanta trietilamina de manera que una solución diluida con agua destilada a un 10 % de contenido en resina, medido con el electrodo de cristal, muestre un pH de 7,4 - 7,5.
15. Para su manipulación más fácil se diluye entonces la solución de resina concentrada con agua a un contenido en resina del 55 %.
20. De 303,1 partes de la solución al 55 % de resina, 83,3 partes de dióxido de titanio (Rutilo, finamente disperso) y 2113,6 partes de agua se prepara una laca con un contenido en aglutinante del 6,67 % en peso y se introduce en un recipiente de metal adecuado para el proceso de lacado electroforético. Esta laca tiene una resistencia específica de 1750 Ω cm con un pH de 7,5. En esta laca se sumerge a una profundidad de 11,5 cm una chapa a lacar de 6,5 x 16,4 cm y durante un periodo de dos minutos se coloca una tensión continua de 150 Voltios entre la chapa y el recipiente de metal de manera que la chapa forme el ánodo. Después de desconectar la corrien-
- 25.
- 30.



340998

- te y extraer la chapa esta está revestida de una capa de laca igualada, fijamente adherida y no lavable con agua, que se endurece a 150°C durante 30 minutos y después suministra una película de unos 40 - 45 μ
5. de grosor de buena fluidez, lisa, con buena resistencia a la adhesión y una dureza de péndulo según König de 46". Aún después de almacenar durante 480 horas en agua está el lacado totalmente libre de burbujas.
10. Por el contrario muestra la siguiente comparación que una laca a base de un éster de aceite de maleinato libre de grupos de uretano, pero por lo demás de igual composición, suministra unos lacados de calidad claramente inferior.
15. b) 992 partes de etilenglicol y 592 partes de anhídrido ftálico se esterifican en una atmósfera de nitrógeno a 180-200°C hasta que se obtiene un producto de reacción con un índice de acidez de aproximadamente 3.
20. Como descrito bajo a) se hacen reaccionar 661,5 partes de esta mezcla de poliol, que en lugar de grupos de uretano contiene grupos éster, con 3738 partes de aceite de maleinato a 145° hasta que se ha formado una resina clara del índice de acidez
25. 70 y una viscosidad de 53" (al 50 % en xileno). Se elabora como arriba descrito a una solución al 55%.
30. Una laca fabricada y compuesta en forma correspondiente tiene una resistencia específica de 1850 μ .cm a un pH de 7,4 hasta 7,5. Los lacados aplicados electroforéticamente y endurecidos bajo las mis



340998

mas condiciones tienen una dureza al péndulo de solo 22" y ya después de 96 horas están llenos de burbujas.

Ejemplo 2

5. De 2015 partes de etilenglicol y 2262 partes de toluilendiisocianato-2,4 se prepara, en una atmósfera de nitrógeno, a 130°C, una mezcla de polioliol conteniendo grupos de uretano.
10. Después se hacen reaccionar 1151,5 partes de esta mezcla de polioliol con 103,6 partes de anhídrido ftálico y 2889 partes de aceite de maleinato según el ejemplo 1a) a 145°C hasta que se haya formado un producto de reacción claro con un índice de acidez de 56 y una viscosidad de 138" (al 40% en xileno).
15. La resina se disuelve al 87% en etilenglicol-monobutiléter y se agrega entonces tanta trietanolamina de manera que una muestra se pueda diluir claramente a un 10% de contenido en resina y esta dilución tenga un valor pH de 7,6 - 7,7 y una resistencia específica de 890 Ω .cm. Para preparar una laca de buena separación electroforética se diluye el producto así neutralizado con agua destilada a un contenido de resina del 55%.
20. Preparando de esta solución de resina al 55% una laca según el ejemplo 1 entonces tiene esta laca una resistencia específica de 1550 Ω .cm y suministra, precipitado a 150 Voltios electroforéticamente sobre chapas de hierro, unos lacados que después de un tratamiento térmico durante 30 minutos a 150°C
25. tienen muy buena adherencia, con un grosor de capa de
- 30.



44-47 μ son áltamente elásticos, tie ~~26 MAY 1967~~ deza al péndulo de 56" y aún después de 480 horas de estancia en agua están totalmente libres de burbujas.

N O T A

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania con fecha y número siguientes: 27 de Mayo de 1966, bajo el número F 49 309 IVc/22g. acogiéndose por 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 sobre: Procedimiento de obtención de revestimientos de laca; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.
20. 1ª.- Procedimiento de obtención de revestimientos de laca, caracterizado porque la superficie a revestir se trata con un preparado de lacas acuosas con un contenido de sales amónicas de ésteres parciales, que contienen grupos de uretano, en caso dado modificados con policarbonatos, preferentemente semiésteres de maleinato, y a continuación se separan electroforéticamente los aglutinantes de las lacas sobre dicha superficie.
- 25.
30. 2ª. iProcedimiento de obtención de revestimientos de laca; tal y como queda sustancialmente des-



340998

crito en la presente Memoria.

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

Madrid.

26 MAY. 1967

FARMENFABRIKEN BAYER AKTIEGESELLSCHAFT

A. GOMEZ... Y...
P. P. E... ..

5.