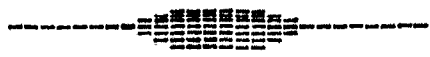




354000

354,000

MEMORIA DESCRIPTIVA  
de una Patente de Invención a nombre de:  
REICHHOLD CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT, de  
nacionalidad alemana, domiciliada en Ham-  
burg-Wandsbek, Iversstrasse 57 (Alemania)  
por: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE RE-  
SINAS INSAPONIFICABLES PARA MASAS DE RE-  
CUBRIMIENTO DILUIBLES EN AGUA, DE SECADO  
AL AIRE O A LA ESTUFA"



Es conocida desde hace tiempo la práctica de preparar sustancias para pinturas por cocción de resinas fenólicas con aceites no saturados (véase: Das Holzöl por E. Fomrobert, Berliner Union, Stuttgart). Estos productos, que sólo son solubles en disolventes orgánicos, se distinguen por cualidades excelentes, sobre todo por sus propiedades filmógenas. En el presente invento se fabrican, a base de esta reacción, resinas sintéticas diluíbles en agua y de secado al aire y se emplean como base para masas de recubrimiento diluíbles en agua, de secado al aire o a la estufa, las cuales son capaces de satisfacer las grandes exigencias que se tienen en cuanto a la inalterabilidad de estos pro-

5.

10.

07 MAY 1968

ductos durante el almacenamiento.

El invento comprende el procedimiento de fabricación de masas de recubrimiento diluibles en agua, de secado al aire o a la estufa, compuestas por lo menos por:

5. a) agua y/o disolventes orgánicos miscibles totalmente o en gran parte con agua,  
b) amoníaco, o  
b') bases orgánicas fuertes de nitrógeno, o mezclas de b y b', que se caracterizan por el contenido de por lo menos una resina de ácido orgánico secante por oxidación, a base de ácidos grasos no saturados, la cual es estable a la saponificación.
- 10.

- Estas resinas insaponificables se pueden obtener por reacción al calor de por lo menos una resina fenólica (I) con
15. al menos un ácido graso (II) etilénicamente no saturado, por lo menos con 14 átomos de carbono. Alternativamente, la obtención puede conducirse por reacción al calor en la fase A de por lo menos una resina fenólica (I) con al menos un ester (III y IV) de ácidos grasos etilénicamente no saturados, por lo menos con un
  20. alcohol monovalente y/o polivalente, seguida de una disociación de los esteres en la fase B y, en caso dado, de la separación del alcohol liberado y sales inorgánicas eventualmente existentes. También puede procederse al bloqueo de los grupos hidroxilo fenólico todavía existentes en los productos de las reacciones indicadas anteriormente, por reacción con compuestos que contienen anillos de oxirano llevándose a cabo con arreglo a la fase A como
  - 25.



fase A<sub>1</sub>, efectuándose a continuación la disociación de los ésteres.

- Otra modificación de los productos obtenidos anteriormente consiste en copolimerizarlos con arreglo a las fases A o A<sub>1</sub> con compuestos de vinilo (V) y/o de vinilideno (VI) al calor, de preferencia en presencia de catalizadores de polimerización, llevándose a cabo la disociación subsiguiente de los ésteres en la fase A o A<sub>1</sub> en donde en la variante preferente tiene lugar la copolimerización e unicamente después de la fase B. Tanto en la variante principal como en las anteriormente descritas pueden o no modificarse los productos de reacción con ciclopentadieno y/o dicitlopentadieno (VII) al calor.
- 5.
- 10.

- Otra variante del procedimiento consiste en la reacción al calor en la fase A de por lo menos una resina fenólica (I) con al menos un ester (III y IV)-copolimerizado con compuestos de vinilo (V) y/o de vinilideno (VI)- de ácidos grasos (II) etilénicamente no saturados con alcoholes monovalentes y/o polivalentes o bien por reacción al calor en la fase A de por lo menos una resina fenólica (I) con un ester (III y IV) como mínimo-modificado al calor con ciclopentadieno o dicitlopentadieno (VII)- de ácidos grasos (II) etilénicamente no saturados con alcoholes monovalentes y/o polivalentes, siendo en ambos casos seguida de la disociación de los ésteres en la fase B y en caso dado separación de los alcoholes liberados y sales inorgánicas eventualmente existentes. También se prevee en el procedimiento la reacción de los productos conforme a los puntos descritos anteriormente con ácidos dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente no saturados o, de existir, sus anhídridos (VIII) al calor.
- 15.
- 20.
- 25.

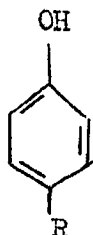
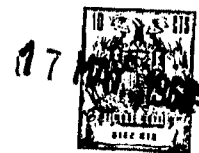
Como resinas fenólicas I están perfectamente indicados



- los resoles formados por condensación alcalina de fenoles con formaldehído. Por condensación al calor en un medio alcalino y/o ácido, estos resoles pueden haber aumentado más o menos considerablemente su peso molecular. Sin embargo, es necesario seleccionar las resinas fenólicas de manera que después de su reacción con los ácidos grasos (II) y/o ésteres de ácidos grasos (III y IV), se obtengan productos homogéneos. Esta homogeneidad se logra muy fácilmente con las llamadas resinas fenólicas solubles en aceite, de preferencia reactivas en aceite.
- 5.
10. Por lo mismo, debido a su típica solubilidad en alcohol, los resoles a base de fenoles simples trifuncionales son apropiados sólo en relativamente pocos casos particularmente favorables, para la reacción con ácidos grasos no saturados. Las más apropiadas son las resinas alquifenólicas que sin inconveniente alguno se pueden condensar con ácidos grasos no saturados o sus ésteres.
- 15.

- Las llamadas resinas alquifenólicas reactivas en aceite se pueden emplear sin ninguna dificultad. Los resoles cuya solubilidad ha sido ajustada a las resinas alquifenólicas únicamente mediante la correspondiente eterificación de los grupos metilol, tienen que ser exactamente comprobados en lo que se refiere a su reductibilidad por cocción con los ácidos grasos (II).
- 20.

- A las resinas fenólicas I apropiadas principalmente en el presente invento pertenecen los resoles formados por condensación alcalina de fenoles de la fórmula general con aldehídos, de preferencia formaldehído, y se utilizan de preferencia en forma muy anhidra.
- 25.



R = resto alquilo con 2 a 20 átomos de carbono  
o resto arilo

- Los fenoles de la fórmula general están en condiciones de enlazar hasta 2 moles de formaldehído por cada mol de fenol.
5. De preferencia son resoles que contienen 1 a 2 moles de formaldehído por mol de fenol condensado. Por condensación en un medio alcalino y/o ácido, los resoles pueden haber aumentado ya su peso molecular en mayor o menor cuantía, existiendo entonces las llamadas resinas fenólicas. No obstante es necesario seleccionar
10. las resinas fenólicas de manera que se obtengan productos homogéneos después de su reacción con ácidos grasos (II) y/o ésteres de ácidos grasos (III y IV). Entre los fenoles de la fórmula general está muy indicado el p-butilfenol terc.

- Los fenoles de la fórmula general sustituidos con cadenas alquílicas largas contribuyen a la elasticación de las películas elaboradas con las resinas sintéticas sugeridas por el invento. Sin embargo las películas se vuelven también más blandas y tienen poca estabilidad en agua. Para graduar las propiedades deseadas es recomendable, por lo mismo, eventualmente, una mezcla
15. de distintos fenoles de la fórmula general con sustituyentes R de diferente longitud de cadena. Los fenoles de la fórmula general en la que R es igual a  $C_5H_{11}$ ,  $C_6H_{13}$ ,  $C_7H_{15}$ ,  $C_8H_{17}$ ,  $C_9H_{19}$ , están particularmente indicados para elasticación.

- Las resinas fenólicas y/o los resoles pueden haber sido ya esterificadas como de costumbre con alcoholes.
- 25.

También se pueden emplear resinas fenólicas a base



- de bisfenol-A, aunque de preferencia con una pequeña carga de formaldehído (fenol: formaldehído 1:0,8 a 1:1,3). En el caso de las resinas bisfenólicas es también aconsejable a veces una eterificación con alcoholes monovalentes con 1 a 4 átomos de carbono,
5. sobre todo cuando se quiere conseguir una carga muy alta con formaldehído. Están indicadas además las resinas fenólicas a base de ácidos fenolcarboxílicos, si bien éstos deben contener todavía por lo menos un grupo hidroxilo fenólico libre y ser al menos bifuncionales, es decir que el ácido fenolcarboxílico ha de ser capaz de fijar 2 moles de formaldehído. El huso de resinas de cresol y de xilenol, y en caso dado resinas eterificadas de cresol y de xilenol, tiene que ser estudiado en cada caso particular.
- 10.

Junto a las mencionadas resinas fenólicas pueden emplearse a veces como mezcla adicional otras resinas fenólicas, tales como resinas terpenfenólicas y resinas fenólicas solubles en aceite, que son productos de reacción de productos de condensación de fenolformaldehído con resinas naturales. El empleo conjunto de resinas terpenfenólicas puede tener un efecto favorable para regular la viscosidad.

15.

20. Como ácidos grasos no saturados (II) son apropiados: ácido eleostearico, ácido licánico, ácido parinárico, ácido linoléico, con enlaces dobles aislados y conjugados, ácido linoleico con enlaces dobles aislados y conjugados. Estos ácidos pueden presentarse solos o mezclados.

25. El contenido total de ácidos grasos varios veces no saturados en el producto de la reacción de I y II debe ser del 20 al 90%, de preferencia 40 a 75%. Estas relaciones rigen también cuando en lugar de los ácidos grasos libres se utilizan sus ésteres III y IV. Luego, como mezcla adicional a los ácidos antes mencionados, están indicados también los ácidos grasos con 20 a 30 átomos de carbono y que tienen por lo menos un enlace doble

30.



- de carbono no saturado en la cadena, todos los ácidos grasos no saturados que se presentan en aceites grasos naturales, como por ejemplo, ácido palmitoleico, ácido petroselinico, ácido oléico, ácido elaidico, ácido erúxico, ácido araquidónico, ácido clupanodico, etc. El contenido total de estos ácidos grasos no saturados al menos simplemente no debe pasar, sin embargo, del 60 % en peso (referido al producto de la reacción I y II). No obstante, el contenido en estos ácidos grasos queda de preferencia por debajo de 30 % en peso. La porción de ácidos grasos saturados, la cual existe siempre que se emplean mezclas de ácidos grasos, tal como se obtienen por saponificación de aceites naturales, no debe pasar de 20 % en peso, y a ser posible incluso quedar por debajo de 10 % en peso. Como ácidos grasos (II) no saturados pueden emplearse luego los ácidos polibásicos que se han obtenido por dimerización u oligomerización de ácidos grasos no saturados. Se emplean de preferencia mezclas de ácido graso no saturado, tal como se obtienen por saponificación de grasas no saturadas naturales vegetales y animales. Tales aceites grasos no saturados naturales son, por ejemplo, aceite de semillas de algodón, aceite de altramuzes, aceite de maíz, aceite de colza, aceite de sésamo, aceite de pepitas de uva, aceite de nueces, aceite de perilla, aceite de linaza, aceite de madera, aceite de oiticica. De estos se prefieren el aceite de madera, aceite de oiticica y aceite de linaza, y en particular mezclas de aceite de madera y de oiticica con aceite de linaza, en donde la porción de este último no debe pasar de 60% en peso. Pero también son apropiados los ácidos grasos de aceite de ricino deshidratado que contienen una elevada porción de ácido linoleico conjugado. A veces pueden agregarse mezclas adicionales de ácidos resínicos naturales (colofonia)



hasta un 30% como máximo, referido al producto de la reacción I con II.

Sin embargo, en lugar de ácidos grasos es aconsejable con frecuencia el empleo de ésteres de ácidos grasos. Al efecto pueden usarse ésteres de ácidos grasos de alcoholes tanto monovalentes como polivalentes. Como ésteres de ácidos grasos de alcoholes monovalentes son recomendables los económicos ésteres metílicos de ácido graso que se obtienen por transesterificación de aceites naturales no saturados. Estos ésteres son, pues, lo mismo que los ácidos grasos, mezclas de ácidos grasos. Como ésteres poliólicos de ácido graso se cuenta en primer lugar con aceites naturales, es decir, ésteres de glicérido de ácidos grasos no saturados. Los ácidos grasos contenidos en los ésteres (III y IV) corresponden a los ácidos grasos mencionados en (II), incluyendo las selecciones y relaciones cuantitativas que se realizan ahí. El empleo de ésteres glicólicos de ácido digraso, en particular de etilenglicol y propilenglicol, puede ser ventajoso para dominar la viscosidad en el curso de las reacciones.

La reacción de las resinas fenólicas (I) con los ácidos grasos (II) y/o ésteres de ácidos grasos (III y IV) se efectúan a alta temperatura, generalmente entre 200 y 270°C. Cuando se emplean ácidos grasos o ésteres de glicérido de ácidos grasos no saturados en alto grado es ventajosa en general una temperatura algo más baja, o sea de unos 200 a 240°C, mientras que cuando son ácidos grasos no saturados en menor grado puede ser necesaria una temperatura más alta que oscile entre 230 y 270°C. En la reacción de resinas fenólicas con aceites no saturados en alto grado (aceite de madera, aceite de linaza, aceite de citicica) hay que procurar atenerse muy exactamente a las temperaturas y tiempos de reacción,



ya que ésta - como es sobradamente sabido - puede dar lugar muy fácilmente a la formación de gel. Como orientación puede decirse que en la reacción entre resinas fenólicas y aceites grasos no saturados en alto grado se puede llegar como máximo a una viscosidad de unos 1000 centipoises/20°C (medido al 66 % en gasolina diluyente).

5. A escala de laboratorio puede elaborarse todavía un preparado gelificado, dado que por la siguiente saponificación del producto de la reacción tiene lugar una disociación del gel; sin embargo esta operación es técnicamente irrealizable.

10. Con el uso de ácidos grasos (II) o ésteres de ácidos grasos de alcoholes monovalentes (III), en particular ésteres metálicos de ácidos grasos, la reacción con resinas fenólicas es algo menos crítica.

15. La viscosidad puede variar aquí dentro de amplios límites, aunque se ha visto que es ventajoso que la viscosidad de los productos de la reacción quede entre 100 y 300 centipoises/20°C (medido al 50 % en butilglicol). La temperatura de la reacción debería ser de unos 270°C.

20. Como quiera que, como es sabido, los fenoles actúan como antioxidantes y, por lo mismo, a veces pueden originar un retardo del secado en las películas de laca, el producto de la reacción de fenoles se le puede hacer reaccionar con aceites no saturados y/o ésteres de monoalcoholes de ácidos grasos con compuestos conteniendo anillos de oxirano, los cuales están capacitados para

25. la reacción con grupos hidroxilo fenólicos, de preferencia óxido de etileno, u óxido de propileno, con el fin de esterificar los grupos hidroxilo fenólicos que puedan existir todavía. Esta reacción se lleva a cabo con un 10% aproximadamente de óxido de etileno u óxido de propileno (referido al preparado) a elevada tempe-



ratura por encima del punto de ebullición del óxido de etileno o del óxido de propileno, eventualmente bajo presión, y acaba al cabo de unas 2 horas, y luego se separa por destilación, eventualmente al vacío, el exceso de óxido de etileno u óxido de propileno. Está comprobado, sin embargo, que esta reacción no es en todos los casos forzosamente necesaria.

Para conseguir la solubilidad en agua es necesario neutralizar con amoníaco y/o bases orgánicas fuertes de nitrógeno, el producto de la reacción compuesto por ácidos grasos y resinas fenólicas y que tiene grupos carboxilo. Para masas de recubrimiento diluibles en agua y de secado al aire, lo mas indicado es una solución amoniacal acuosa, ya que las resinas sintéticas neutralizadas con una solución de esta clase suministran películas de muy poca tendencia a amarillear.

En reacciones de resinas fenólicas (I) con ésteres de ácidos grasos (III y IV) se precisa antes una saponificación de los enlaces de ésteres si se quiere lograr la solubilidad en agua. Esta saponificación puede hacerse de ordinario con álcalis acuosos al calor. Una vez que ha tenido lugar la saponificación se acidifica la mezcla reaccionante con ácidos minerales, con lo cual se precipita la resina y se pueden separar las soluciones acuosas de sal. Para eliminar por completo las sales existentes es necesario repetir varias veces un lavado con agua. Mucho más conveniente que la saponificación alcalina es una saponificación con agua, añadiendo en caso dado al mismo tiempo pequeñas cantidades de catalizadores ácidos, la cual se hace como de costumbre a elevada temperatura bajo presión. En ocasiones está aquí de más el lavado de las resinas, por lo que el producto de la reacción se puede neutralizar directamente con amoníaco o bases orgánicas fuertes de



nitrógeno. Una saponificación a presión con solución amoniacal alcalina a unos 80 a 100°C es suficiente en algunos casos para conseguir la capacidad de dilución en agua.

- Los productos (1, 2 y 3) obtenidos de este modo están ya perfectamente indicados, como ligantes diluibles en agua, para la preparación de masas de recubrimiento de secado al aire. En lo que concierne sobre todo a la velocidad de secado y a la estabilidad en agua de las películas secas, se les puede mejorar más todavía mediante una copolimerización con compuestos de vinilo o de vinilideno (4,6, 8) y/o mediante una adición de ciclopentadieno o dicitoclopentadieno (5, 7, 9).
- 5.
- 10.

- Por la copolimerización se obtienen resinas sintéticas que suministran películas con tiempos de secado muy cortos, a los que no se llegaría por modificación con ciclopentadieno o dicitoclopentadieno. Por esta razón se suele preferir la copolimerización a una modificación con ciclopentadieno.
- 15.

- Pero como quiera que la modificación con ciclopentadieno promueve un buen corrimiento de las películas, puede ser ventajosa una mezcla de resinas sintéticas modificadas con ciclopentadieno con las que se obtienen por copolimerización con compuestos de vinilo y/o de vinilideno.
- 20.

- Una reacción posterior (10) de los productos anhidros o casi anhidros (contenido de agua < 5%) con ácidos dicarboxílicos no saturados  $\alpha,\beta$ -etilénicamente, a temperaturas de 100 a 220°C, en cuyo caso se produce como de costumbre la formación de un aducto, puede ser favorable para aumentar la dureza de las películas y mejorar la solubilidad en agua de las resinas sintéticas, pero este procedimiento no pertenece a la forma preferente de realización.
- 25.



Los mejores productos se obtuvieron por el procedimiento 4, al copolimerizar productos conforme a 2, de preferencia a 3, con arreglo a la fase B, en un medio anhidro, caracterizándose aquí los compuestos de vinilo y/o de vinilideno por una mezcla adicional de ácido acrílico.

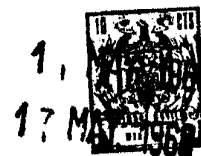
5. La reacción con compuestos de vinilo y/o de vinilideno se hace al calor, de preferencia bajo acción simultánea de catalizadores de polimerización. La reacción se hace de preferencia con una mezcla monómera de vinilo o de vinilideno, que en 1800 g contiene por lo menos un equivalente de ácido (expresado en gramos) de un ácido carboxílico no saturado apropiado para la copolimerización con los compuestos de vinilo o de vinilideno. De preferencia se hace la reacción con estos compuestos de vinilo y/o de vinilideno en un medio anhidro (contenido de agua < 5 %).

10. Si se emplean monómeros polares relativamente débiles, como estírol,  $\alpha$ -metilestírol, viniltolúol, en 1800 g debe haber de preferencia 2 a 4 equivalentes de ácido.

15. La temperatura de copolimerización es dependiente del sistema catalizador empleado. Como regiones más favorables se prefieren temperaturas de reacción entre 120 y 160°C utilizando di-butilperóxido terc., eventualmente en combinación con un rompedor de cadena, de preferencia laurilmercaptano. A bajas temperaturas, la mezcla reaccionante es con frecuencia demasiado viscosa para poderla transformar con facilidad. Además, en muchos monómeros resulta demasiado lenta la velocidad de reacción, la cual puede ser observada por el aumento del contenido en cuerpo sólido. A altas temperaturas se obtienen productos de poca viscosidad, y con la polimerización puramente térmica, resultan los

20.

25.



mismos bastantes peores en cuanto a sus propiedades filmógenas.

La velocidad de reacción puede aumentarse con cloruro de cobalto II en cantidades de 3 a 6 partes por millón. No obstante se obtienen tiempos de reacción iguales incluso en presencia

5. de material V4A. Si se emplean al mismo tiempo monómeros conteniendo grupos carboxilo se eleva la solubilidad en agua de todo el sistema. En el producto de la reacción, el contenido en monómeros de vinilo, referido al contenido total de cuerpo sólido, puede ser de un 50 %. Sin embargo, la cantidad total depende de la clase de monómero empleado.
- 10.

Como monómeros de vinilo y de vinilideno interesan ante todo viniltoluoil,  $\alpha$ -metilestiroil y estiroil. En algunos casos no hay forma de evitar el uso conjunto de ésteres del ácido acrílico para conseguir una suficiente elasticidad de las películas.

15. Como ésteres del ácido acrílico se prefieren, por lo mismo, los que son relativamente estables a la saponificación.

Como ésteres alquílicos de ácidos monocarboxílicos  $\alpha, \beta$ -no saturados son apropiados metilacrilato, etilacrilato, propilacrilato, butilacrilato, octilacrilato, 2-etilhexilacrilato, decilacrilato, laurilacrilato así como los correspondientes metacrilatos, etacrilatos, fenilacrilatos, propilcrotonato, butilcrotonato y similares, luego éster hidroxialquílico, ácidos carboxílicos  $\alpha, \beta$ -no saturados, 2-hidroxietilacrilato, 2-hidroxipropilacrilato, 2-hidroxibutilacrilato, 3-hidroxibutilacrilato, 6-hidroxihexilacrilato y los correspondientes metacrilatos, etacrilatos, fenilacrilatos, 2-hidroxietilmaleinato, di-(2-hidroxipropil)-maleinato o los correspondientes fumaratos, 2-hidroxi-3-cloropropilacrilato, 2-hidroxi-1-feniletilacrilato, 2-hidroxi-3-butoxi-propilacrilato y los correspondientes metacrilatos, etacrilatos

20.

25.



- y fenilacrilatos. Luego estiroles sustituidos en el núcleo (orto-meta-, para-, metilestírol, etilestírol, propilestírol, butil estírol, 2,4-2,3-, 2,5-dimetilestírol, 2,4-, 2,3-, 2,5-dicloroestírol), estiroles sustituidos en la cadena lateral tales como
5.  $\alpha$ -metilestírol,  $\alpha$ -etilestírol,  $\alpha$ -cloroestírol, etc. Se utilizan de preferencia los monómeros de vinilo estables a la saponificación, ésteres propensos a la saponificación sólo en la misma medida en que es forzosamente necesario para la elastificación de las películas, de preferencia 2-etilhexilacrilato. Como monómeros
  10. portadores de grupos carboxilo, los cuales tienen que estar capacitados para la copolimerización con los monómeros anteriormente citados, son apropiados el ácido acrílico y/o ácido metacrílico, ácido cinámico, ácido  $\beta$ -benzoilacrílico, ácido crotónico, etc. Luego, ácidos policarboxílicos no saturados  $\alpha, \beta$ -etilénicamente
  15. y sus anhídridos, siempre que puedan formar uno de ellos, tal como ácido maleico, ácido fumárico, ácido citracónico, ácido itacónico, ácido mesacónico, ácido aconítico o monoésteres de los citados ácidos policarboxílicos con monoalcoholes saturados, de cadena recta, con 1 a 4 átomos de carbono, de preferencia metanol. Entre
  20. los ácidos monocarboxílicos preferidos no saturados  $\alpha, \beta$ -etilénicamente, figuran el ácido acrílico y ácido metacrílico. A los monómeros portadores de grupos carboxilo se les puede hacer reaccionar por sí solos, mezclados entre sí, o bien solos o mezclados con los monómeros que no tienen ningún grupo carboxilo libre.
  25. Siempre que se consiga una compatibilidad en todo el sistema puede agregarse a la mezcla monómera otros monómeros susceptibles de polimerización, por sí solos o mezclados, tales como acrilamida, metacrilamida, acrilnitrilo, metacrilnitrilo y similares. La proporción total en polimerización de compuestos de



- vinilo o de vinilideno en la resina total puede ser de 0 a 50 % en peso. Se ha comprobado sin embargo que los mejores resultados en cuanto a estabilidad en agua de las películas se consigue cuando el contenido total en polimerizados de compuestos de vinilo y/o
5. de vinilideno es de un 28 a 35 % en peso. Si la polimerización no se hace hasta llegar a un contenido demasiado alto de cuerpo sólido, se recomienda entonces hacer la separación del exceso de la parte de monómeros por destilación en vacío. Como ya se dijo oportunamente, para la neutralización está particularmente indicada una solución amoniacal acuosa. Siempre que no tenga gran importancia la tendencia de la película a amarillear, como sucede, por ejemplo en el caso de las imprimaciones, pueden emplearse también para la neutralización bases orgánicas fuertes de nitrógeno. Están particularmente indicadas las alquilaminas volátiles, tales como
  10. trietilamina, dietilamina, trimetilamina. También pueden emplearse alquilolaminas terciarias, secundarias o primarias, tales como trietanolamina, dietanolamina, monoetanolamina, N-dimetiletanolamina, N-metiletanolamina, N-dietanolamina, monoisopropanolamina, Di-isopropanolamina, triisopropanolamina. Por bases orgánicas fuertes de
  15. nitrógeno deben entenderse en general las que sus soluciones acuosas 0,05 normales tienen un valor  $\text{pH} \geq 10,0$  medido a  $25^{\circ}\text{C}$ . La neutralización con solución amoniacal acuosa y/o bases orgánicas fuertes de nitrógeno debe hacerse a temperatura ambiente o sólo a temperaturas ligeramente elevadas. Es conveniente hacer la neutraliza-
  20. ción en presencia de agua.
  - 25.

Para conseguir una solubilidad suficiente en agua puede ser necesario emplear juntamente disolventes orgánicos que sean miscibles en agua ilimitadamente o por lo menos en gran parte. Como tales están indicados, por ejemplo, monoéter y diéter de etilengli-

X



col, de dietilenglicol con alcoholes monovalentes inferiores, tal como metanol, propanol, butanol, como por ejemplo, metilglicol, etilglicol, propilglicol, isopropilglicol, butilglicol, dietilenglicol-dietiléter, luego acetonalcohol, cetonas inferiores tales

5. como acetona, metiletilcetona y, en pequeñas cantidades, también metilisobutilcetona. Las resinas sintéticas diluibles en agua deben ser solubles en agua en 1 :  $\infty$  o por lo menos dispersables. De preferencia deben obtenerse soluciones coloidales que pueden aparecer claras o turbidas.

10. Para la preparación de lacas de secado al aire es necesario desecarlas. Como secantes están indicados los compuestos de cobalto, de plomo, de manganeso, etc., conocidos especialmente para la fabricación de lacas. Se da preferencia a los que son dispersables en agua.

15. Las masas de recubrimiento sugeridas por el invento pueden emplearse sin pigmentar o pigmentadas y/o conteniendo sustancias de relleno, y se las puede aplicar, por ejemplo, sobre madera, hormigón, mampostería, revoques o también sobre hierro y acero así como sobre metales no férreos, con o sin tratamiento previo, tal como pasivación, fosfatado, tratamiento electroquímico, cincado, estañado y otras metalizaciones por distintos procedimientos, incluida la deposición electroforética. Los pigmentos y/o sustancias de relleno son, por ejemplo - sin restringir el invento a ellos - rojo de óxido de hierro, negro de humo, silicocromato de plomo, estroncio cromato, blanco fijo, clases de barita micronizadas, microtalco, gredas coloidales, tierra de diatomeas, arcilla blanca, dióxido de titanio, óxido de cromo verde y otros.

El uso de pigmentos altamente básicos, tales como óxido de cinc, cromato de cinc, carbonato de plomo, sulfato básico



de plomo, minio, plumbato de calcio, requiere un examen detenido. Los pigmentos pueden tender a espesarse o a precipitarse. La relación de pigmento a ligante depende del tipo de pigmento utilizado y de la aplicación prevista. En la mayoría de los casos la relación pigmento-ligante será de 0,5:1 a 2:1. Sólo en la aplicación electroforética, el contenido de pigmentos puede ser también inferior al 0,5 %.

En algunos casos se ha visto que es conveniente mezclar adicionalmente con las masas de recubrimiento diluibles en agua

10. sugeridas por el invento, dispersiones a base de copolímeros de estírol-butadieno, homopolímeros de acetato de vinilo y copolímeros de acetato de vinilo acrilato así como copolímeros puramente de acrilato, individualmente o mezclados. La relación de cantidad entre las dispersiones y las masas de recubrimiento sugeridas por

15. el invento puede ser de 5:95 hasta 95:5. Con pequeñas porciones de dispersiones en las masas de recubrimiento sugeridas por el invento pueden ser modificadas las propiedades de estas masas. En estos casos, la modificación debe ser considerada como una especie de plastificación externa. Las dispersiones deben siempre

20. seleccionarse de manera que resulten películas de secado homogéneo. En ocasiones estas películas secadas, tales como las propias dispersiones, pueden presentar una ligera opalescencia.

Con altas porciones en dispersiones, las masas de recubrimiento sugeridas por el invento son más útiles para una modificación de las dispersiones, por ejemplo, en relación con la adherencia sobre bases gredosas.

25.

Las masas de recubrimiento sugeridas por el invento pueden secarse también a la estufa a elevada temperatura. En su empleo como barniz al fuego puede ser ventajosa una mezcla adicional de productos de condensación de aldehído de bajo peso molecular, solubles en agua, o por lo menos, hidrófilos, como por

30.



ejemplo fenolresoles o productos de condensación formadores de aminoplastos.

- La combinación de las nuevas resinas de ácido carboxílico secantes por oxidación, con productos de condensación termoendurecibles, de peso molecular relativamente bajo, al menos hidrófilos, tales como productos de reacción formadores de aminoplastos y/o fenolresoles y/o fenolresoles eterificados, promueve una mayor reticulación de las masas de recubrimiento secadas a la estufa y, por consiguiente, mejora más todavía sus propiedades técnicas para lacas, tales como dureza, brillo, protección contra la corrosión, etc.
- 5.
- 10.

- Por productos termoendurecibles hay que entender también los productos de condensación que, calentados aisladamente alcanzan un estado de relativamente alto peso molecular, pero que no llega todavía a ser infusible. Tampoco es forzosamente necesario que los productos de condensación mezclados adicionalmente tengan por sí mismos solubilidad en agua; tan sólo es preciso que su carácter hidrófilo baste, en combinación con las resinas de ácido carboxílico secantes por oxidación y de efecto plastificante, para proporcionar la suficiente compatibilidad, es decir, las películas de laca clara deben ser homogéneas, y en las masas de recubrimiento acuosas no debe producirse, en el curso de la concentración por la transformación, ningún secado de la porción de agente ligante.
- 15.
- 20.

25. Como productos de condensación termoendurecibles, hidrófilos, de bajo peso molecular y formadores de aminoplastos valen los productos de la reacción de aldehído de los compuestos reaccionables con aldehídos, tales como urea, etilenurea, diciandia-



- mida, y aminortiazinas, tales como melamina, benzoguanamina, acetoguanamina y formguanamina. Los compuestos anteriormente citados pueden ser transformados con aldehidos, tales como formaldehido, acetaldehido, crotonaldehido, acroleina, benzaldehido,
5. furfurool, etc. Por aldehidos hay que entender también los compuestos formadores de aldehido, tales como paraformaldehido, paraldehido, trioximetileno. Un aldehido preferente es formaldehido, y los compuestos preferentes formadores de aldehido son melamina y urea. La reacción se lleva a cabo en relaciones molares corrientes, por ejemplo, en resinas úricas se emplea una relación molar corriente de formaldehido de 1:1,5 a 1:4, en resinas de melamina una relación molar de formaldehido de 1:1,5 a 1:6. Los polialcoholes que contienen nitrógeno se usan en forma parcial o totalmente alcoholada o modificada con alcohol.
- 10.
15. En el presente caso han dado también buen resultado los productos de la eterificación de los semiéteres más inferiores del glicol y diclicol, tales como glicol etílico, diglicol etílico con las metilolmelaminas, tal como han sido descritos oportunamente en la patente austriaca 180.407.
20. Un lugar preferente ocupan los productos de condensación de bajo peso molecular de la melamina con formaldehido, con una relación de melamina a formaldehido de 1:4 hasta 1:6 que han sido eterificados casi completamente con metanol. También están indicados los éteres parcialmente esterificados con
25. ácidos dicarboxílicos, de compuestos polimetilol conteniendo nitrógeno, tal como se obtienen, por ejemplo, por transesterificación de hexametoximetilmelamina con ácido adípico. En las lacaas de secado a la estufa sugeridas por el invento puede haber un 5 a 50 % en peso de estos productos de condensación.



El porcentaje señalado se refiere siempre a contenidos en sustancia sólida. Se da preferencia a las combinaciones de resina de ácidos carbóxicos secante por oxidación, en las que el producto de condensación formador de aminoplastos está contenido en un 5. 10 a 30% en peso referido a contenidos en sustancia sólida.

Unos ejemplos de productos de condensación apropiados, termoendurecibles, hidrófilos, de bajo peso molecular, son los alcoholes fenólicos y polialcoholes fenólicos, es decir, todavía de bajo peso molecular obtenidos por condensación de fenoles mono-nucleares y/o polinucleares con aldehidos, tales como formaldehido, 10. acetaldehidos, crotonaldehido, acroleína, benzaldehido, furfurool, o compuestos que suministran formaldehido, tales como paraformaldehido, paraldehido, trioximetileno; un aldehido, preferente es formaldehido o un compuesto que suministra formaldehido que se 15. obtiene como de costumbre en un medio alcalino. Como fenoles son apropiados fenol, fenoles sustituidos en posición o, o', p, aunque condensables todavía con formaldehido, tales como cresol, xilenol. Están particularmente indicados los resoles que se obtienen a partir de alquilfenoles, tales como propilfenol, butilfenol, sobre 20. todo p-butil-fenol terc. Después son apropiados también los resoles de fenoles binucleares, tales como difenil, bisfenol-A, principalmente cuando por cada mol de fenol se han fijado aproximadamente 1,75 a 2,5 moles de formaldehido. Cuando se emplean resoles es recomendable utilizar al mismo tiempo una pequeña cantidad de un 25. disolvente muy hidrófilo, tal como etilglicol, dietilglicol, propilglicol, isopropilglicol, butilglicol.

Hay que destacar los resoles de ácidos fenolcarboxílicos que se obtienen por condensación de formaldehido o compuestos



- que suministran formaldehído con ácidos fenolcarboxílicos apropiados. Entre los ácidos fenolcarboxílicos condensables con formaldehído ocupa un lugar destacado el ácido 4,4-bis-(4-hidroxifenil)-valeriánico. Aquí también se obtienen los resultados más favorables cuando por cada mol de ácido difenólico están combinados 1,75 a 2,5 moles de formaldehído. Antes de mezclar los resoles de ácido fenolcarboxílico con la resina de ácido carboxílico plastificante, secante por oxidación, es recomendable neutralizarlos de preferencia con amoníaco. La preparación de otros resoles apropiados de ácido fenolcarboxílico se describe, por ejemplo, en la patente DAS 1.113.775. Los resoles de ácido fenolcarboxílico, sobre todo los compuestos a base de ácido 4,4-bis-(4-hidroxifenil)-valeriánico, son muy apropiados para las combinaciones sugeridas por el invento que, para el empleo sugerido por el invento, han de servir como aglutinantes de laca y como masas de recubrimiento para deposición electroforética. En las masas de recubrimiento y aglutinantes de laca sugeridos por el invento, la porción de fenolresoles hidrófilos y/o resoles de ácido fenolcarboxílico y/o fenolresoles eterificados y/o resoles eterificados de ácido fenolcarboxílico puede ascender al 1 hasta 50 % en peso; de preferencia se emplean combinaciones que tienen 10 a 30 % en peso de fenolresoles y/o resoles de ácido fenolcarboxílico.

- En una realización especial de las masas de recubrimiento sugeridas por el invento se halló que adicionalmente o en lugar de los fenolresoles con alcoholes inferiores, monovalentes, alifáticos, con 1 a 4 átomos de carbono, tales como metanol, etanol, propanol, nutabol, se emplean como componentes de preferencia metanol, fenolresoles eterificados, especialmente resoles alquilfenólicos. La combinación de las resinas de ácido carboxílico secantes



- por oxidación con fenolresoles eterificados en la masa de recubrimiento tiene la ventaja de que se puede conseguir una inalterabilidad algo mayor durante el almacenamiento de las masas de recubrimiento hidratadas y también una mejora de la estabilidad a la corrosión de las películas secadas a la estufa. Como fenolresoles pueden emplearse, por ejemplo para la eterificación, los fenolresoles y resoles de ácido fenolcarboxílico antes mencionado, de preferencia resoles de p-butilfenol terc., y como componentes pueden estar contenidos también en la masa de recubrimiento.
5. El grado de eterificación y la porción de fenolresoles eterificados o ácidos fenolresolcarboxílicos en las masas de recubrimiento sugeridas por el invento son ajustados de manera que resulten películas homogéneas después del secado a la estufa. Las relaciones de cantidad entre las resinas de ácido carboxílico secantes por oxidación y los productos de condensación termoendurecibles, sobre todo al tratarse de fenolresoles eterificados, oscilan en las masas de recubrimiento sugeridas por el invento, entre el 1 y 50% en peso, siendo el margen preferido el de 10 a 30 % en peso, referido siempre a resina sólida.
10. Las propias lacas de secado a la estufa combinadas de esta manera pueden ser preparadas como de costumbre juntando sus componentes. En general es conveniente mezclar las sales solubles en agua a base de amoníaco o aminas, o mezclas de amoníaco y aminas y resinas de ácido carboxílico secantes por oxidación con los otros componentes en forma de soluciones acuosas concentradas, las cuales pueden contener en caso dado cantidades secundarias de disolventes orgánicos solubles en agua, y luego, si es necesario, graduar las concentraciones y el valor pH de las soluciones
- 15.
- 20.
- 25.



mezcladas en los valores que se quiera. En general, el valor pH de la solución deseada debe oscilar convenientemente entre 7,5 y 9,0 en particular alrededor de 8; después de un prolongado período de almacenamiento de las resinas dicho valor se puede reajustar, si fuese necesario, con amoníaco o bases orgánicas fuertes de nitrógeno.

Las lacas de secado a la estufa combinadas pueden contener los aditivos apropiados acostumbrados, por ejemplo cantidades secundarias de disolventes orgánicos solubles en agua, en cuya presencia se han preparado los componentes de las referidas lacas, y/u otros disolventes, tales como éter monoalquílico de di y trietilenglicol, luego compuestos de cromo hexavalente, tales como dicromato amónico, así como colorantes solubles, pigmentos, medios para mejorar el corrimiento, antioxidantes, estabilizadores y/o catalizadores de endurecimiento.

Las lacas de secado a la estufa combinadas pueden ser aplicadas por métodos corrientes a los objetos que hay que barnizar, y están indicadas principalmente para el barnizado de chapas. Estas lacas tienen al respecto la singular ventaja de que pueden ser también depositadas sobre chapas por el método de electroforesis. El secado a la estufa de las lacas puede hacerse a temperaturas de unos 80 a 200, de preferencia de unos 100 a 180°C y, en función de la temperatura de secado, en un período de tiempo de unos 10 a 80, de preferencia de unos 20 a 60 min.

Las lacas de secado al aire pueden contener en caso dado, y practicamente en todos los casos, ventajosamente como uno de los componentes adicionales, una resina complementaria soluble en el sistema de la laca, distinta que la resina de ácido carboxílico secante por oxidación y usada habitualmente en las



lacas secantes al aire y diluibles en agua existentes al efecto, debiendo tener bien presente la compatibilidad cuando se hagan la selección de la clase y cantidad.

- En el uso de las masas de recubrimiento sugeridas por el invento como aglutinante para lacas de secado a la estufa tiene efectos favorables una adición de compuestos conteniendo grupos hidroxilo, en particular aminas que contengan grupos hidroxilo, de preferencia poliamidas. En los datos no exhibidos de la solicitud de patente alemana R 41 805 IVc/ 22 g se describen polihidroxipoliaminas particularmente apropiadas. De éstas, las más indicadas son las poliaminas totalmente hidroxiladas.

#### Preparación de la resina fenólica 1

15. En p-butilfenol terc. se fijan como de costumbre, en medios alcalinos acuosos, 1,5 moles de formaldehído, no debiendo pasar aquí la temperatura de 70°C. El resol de p-butilfenol terc. obtenido se descompone con ácido sulfúrico y por lavado repetido con agua se elimina el exceso de ácido y la sal existente. A
20. continuación se destila el agua en un tiempo lo más corto posible, pudiéndose en ocasiones trabajar en vacío. La resina se conserva a 115 hasta 120°C hasta alcanzar el punto de fusión de unos 50 a 60°C.

#### Preparación de la resina fenólica 2

25. Se trabaja lo mismo que en la preparación de la resina fenólica 1, aunque en lugar de p-butilfenol terc. se usa monilfenol. En el caso de la resina monilfenólica, la condensación ha terminado en el momento en que por destilación en vacío no



pasa ya nada de agua. A temperatura ambiente, la resina monifenólica es densa.

### Preparación de la resina fenólica 3

5. Se procede de la misma manera que en la preparación de la resina fenólica 1, pero en lugar de p-butilfenol terc, se utiliza bisfenol A y sólo 1,1 moles de formaldehido por mol de bisfenol, A. La condensación había acabado en el momento en que después de eliminar completamente el agua se alcanzó un punto de fusión de unos 100°C.

#### 10. EJEMPLO 1 sugerido por el invento

15. 80 partes de resina fenólica 1 se hacen reaccionar con 120 partes de ácidos linoleicos grasos durante tres horas por calentamiento a 250°C. Al final de este ensayo la viscosidad asciende, medida al 40% en gasolina diluyente a unos 80 cP/20°C. Una muestra de esta resina se diluye con etilglicol hasta el 50% y con solución amoniaca acuosa se neutraliza al 100 %, referido al índice de acidez. Con agua se diluye hasta el 30 % de contenido de cuerpo sólido. Se deseca con un secante conteniendo cobalto (Cyclodex 0,1 %, cobalto referido a cuerpo sólido) y con el rascador se extiende una película de 90  $\mu$  de espesor, la cual se seca hasta polvo en unas dos horas.

#### EJEMPLO 2 sugerido por el invento

25. 33 partes de resina fenólica 1 y 66 partes de aceite de madera se conservan a 200 hasta 210°C hasta que la viscosidad haya aumentado a 600 hasta 650 cP/ 20°C. La reacción tiene



- lugar bajo gas inerte. Seguidamente se enfría y a 100°C se hace reaccionar todo con 5 partes de óxido de propileno. Se conserva unas 2 horas a 100 hasta 120°C bajo refrigeración de reflujo. Cuando ha terminado la reacción se elimina el exceso de óxido de propileno por destilación en vacío. La viscosidad es de unos 750 cP/ 20°C; el índice de saponificación es de unos 115. Con un exceso de 10 a 20 % por encima del índice teórico de saponificación se saponifica la resina con lejía de potasa, la cual ha sido disuelta de preferencia en etanol. La saponificación se lleva a cabo bajo reflujo y en atmósfera de nitrógeno, y ha terminado después de unas 3 horas de cocción al reflujo. Se neutraliza con 1:1 de ácido clorhídrico diluido con agua hasta que la resina se precipita de la solución. Se separa el agua de la descomposición y la solución resinosa que queda se lava tres veces con agua. Después de la neutralización con amoníaco, la resina según el ejemplo 2 vale como aglutinante para lacas solubles en agua y secantes al aire.
- 5.
- 10.
- 15.

#### EJEMPLO 3 según el invento

20. En lo que respecta a las propiedades de secado, la resina conforme al ejemplo 2 puede ser mejorada por copolimerización con compuestos de vinilo. La resina obtenida después del tercer lavado es liberada a este fin del agua por destilación azeotrópica con xilol. En el momento en que no se reúne ya nada de agua en el separador de ésta se separa por destilación en vacío el agua que haya quedado y el xilol. La temperatura puede subir entonces hasta 160°C. De la resina anhidra se precipita el cloruro sódico que haya quedado todavía, al que se sepa-
- 25.



ra por filtraje. La viscosidad asciende a 180 hasta 250 cP/20°C, medido al 66 % en gasolina diluyente.

- 677 partes de esta resina deshidratada se deslíen a 150°C en el transcurso de 2  $\frac{1}{2}$  horas con una mezcla compuesta por:
5. 142 partes de estírol, 385 partes de alfa-metilestírol, 46 partes de ácido crílico, 20 partes de di-butilperóxido terc.

- Seguidamente se conserva la temperatura de 150 a 160°C hasta conseguir un contenido de cuerpo sólido del 83% (en una cápsula de chapa de 8,5 mm de diámetro se pesa 1 g de resina, se diluye con 2 ml de etanol y se seca en la estufa a 110°C). El monómero en exceso se separa por destilación en vacío. La viscosidad asciende a unos 250 a 280 cP/20°C 1:1 medido en butilglicol.
10. Una muestra de esta resina se diluye con etilglicol hasta el 50% de contenido de cuerpo sólido, se neutraliza con solución amoniacal concentrada al 100 % (referido al índice de acidez, 81,5) y se diluye con agua hasta el 40 % de contenido de cuerpo sólido.
15. La solución es desecada con secante de cobalto (Cyclodex), 0,1 % cobalto referido a resina sólida.

- Una película extendida sobre una placa de vidrio con un espesor de capa de 90  $\mu$  queda seca hasta polvo en el transcurso de media hora. Después de cuatro días de secado de la película a temperatura ambiente se la puede humedecer durante cuatro horas con un tapón de algodón húmedo sin que aparezca en ella ninguna turbidez. El valor pH de la solución aplicada era de 9,5
20. la viscosidad de la solución al 40 % de unos 1.600 cP/20°C; después de conservar esta solución al 40% durante tres semanas en el recipiente cerrado a 50°C, el valor pH era de 9,3 la viscosidad de la solución al 40% ascendía a unos 1.300 cP/20°C. Después de otros 21 días de almacenamiento, o sea de 42 días en total
- 25.



de almacenamiento a 50°C ascendió el valor pH a 9,1 y la viscosidad a 1,250 cP/20°C. Incluso después de 42 días de almacenamiento la película estaba seca hasta polvo después de 30 minutos, y su estabilidad en agua al cabo de 4 días de secado al aire y a temperatura ambiente tampoco acusaba ninguna variación. Tanto al principio como después de 42 días de almacenamiento el material era soluble en agua 1:∞ sin que fuese necesario una neutralización posterior.

10. EJEMPLO 4 sugerido por el invento

150 partes de la resina conforme al ejemplo 2 deshidratada por el método descrito en el ejemplo 3 se desliena a 150°C en el transcurso de 2  $\frac{1}{2}$  horas con una mezcla compuesta por: 25 partes de 2-etilhexil-acrilato, 41 partes de viniltoluol, 5,7 partes de ácido acrílico y 2,4 parte de  $\bar{d}$ -butilperóxido terc. y se conservan a dicha temperatura hasta que el contenido de cuerpo sólido es de un 98%. El contenido de éste último se determina a 110°C. El producto se diluye con etilglicol hasta el 50% de contenido de cuerpo sólido y se neutraliza al 100 % con solución amoniacal concentrada (referido al índice de acidez teórico) y con agua se gradúa en un 40% de contenido de cuerpo sólido.

Una película de 90  $\mu$  de espesor extendida a partir de una muestra desecada al 0,1 % con secante de cobalto (Cyclodex) estaba seca hasta polvo en el transcurso de 30 minutos y presentaba buena estabilidad al agua después de conservada durante 4 días. La solución resinosa al 40% tenía un valor pH de 9,3 y era soluble en agua 1:∞. A pesar de la incorporación del 2-etilhexilacrilato, esta resina se reveló asimismo como inalterable durante



el almacenaje. Después de 14 días de almacenaje a 50°C el valor pH había descendido a 9,0, pero la solución era clara y diluible en agua 1:∞. En comparación con la resina del ejemplo 3, la del ejemplo 4 suministra películas de mucha mayor elasticidad.

5.

EJEMPLO 5 sugerido por el invento

190 partes de resina fenólica 2 se hacen reaccionar bajo gas inerte a 220 hasta 230°C con 114 partes de aceite de linaza y 456 partes de aceite de madera, hasta que la viscosidad sea de 200 a 250 cP/20°C, medido al 66% en gasolina diluyente. El preparado se enfría y a 100°C se le hace reaccionar con 37 partes de óxido de propileno. La entrada de este óxido se lleva a cabo a la velocidad que permite la destilación bajo reflujo. Después de una reacción de dos horas se separa por destilación en vacío, a 130°C, el exceso de óxido de propileno. Terminada esta destilación la viscosidad, medida al 66% en gasolina diluyente, es de unos 180 a 220 cP; el índice de saponificación asciende a 125 - 130.

600 partes de esta resina se saponifican durante 5 horas a unos 90°C, bajo nitrógeno, con 83 partes de hidróxido potásico, el cual ha sido disuelto en 200 partes de agua y 200 partes de etanol. Cuando ha terminado la saponificación se acidifica con ácido clorhídrico concentrado, con lo cual se precipita la resina. Después de separar el agua de descomposición se lava la resina cuatro veces con 500 partes de agua cada vez.

25.

A unos 150°C la resina lavada es librada con xilol del agua por destilación azeotrópica. Cuando el agua ha sido



separada en su totalidad se decanta el disolvente en vacío. La solución resinosa filtrada tiene un contenido de cuerpo sólido de un 99% como mínimo; la viscosidad es de unos 80 a 90 cP/20°C, medida al 66 % en gasolina diluyente.

5. 300 partes de esta resina deshidratada se deslién a 150°C en el transcurso de 2  $\frac{1}{2}$  horas con una mezcla compuesta por: 63 partes de estireol, 171 partes de  $\alpha$ -metilestireol, 20,5 partes de ácido acrílico y 8,5 partes de di-butilperóxido terc. La temperatura se mantiene hasta que se ha llegado a un contenido de cuerpo sólido del 82 al 83%. A veces es necesario en ciertos intervalos, una adición ulterior de 1 parte cada vez de di-butilperóxido terc.

10. En el momento de alcanzar el contenido de cuerpo sólido se procede a separar el exceso de monómero por destilación en vacío. Una vez acabada esta destilación, el contenido de cuerpo sólido es del 99,5 %, y la viscosidad de unos 80 a 90 cP, medida al 50% en butilglicol.

15. El índice de acidez de la resina es de 89. Una muestra de la resina se diluye con etilglicol hasta el 50% de contenido de cuerpo sólido y se neutraliza con solución amoniacal concentrada al 100 % (referido al índice de acidez) y se gradúa con agua hasta el 40 % de cuerpo sólido. Una película de 90  $\mu$  de espesor extendida a partir de una muestra desecada al 0,1 % con secante de cobalto (Cyclodex) queda seca hasta polvo en cosa de 2 horas. La viscosidad de la solución al 40 % es de unos 130 cP/20°C. Al cabo de un secado de 4 días, la estabilidad en agua de las películas obtenidas por el ejemplo 5 no es tan grande como la de las películas obtenidas con resinas conforme al ejemplo 3.



EJEMPLO 6 sugerido por el invento

5. En lugar de la saponificación realizada con lejía de potasa en los ejemplos 2 a 5, del producto de la reacción de resinas fenólicas y ésteres de ácidos grasos, también puede hacerse la disgregación de estos productos solamente con agua, eventualmente en presencia de pequeñas cantidades de ácido, que actúan con efecto catalítico.

10. 375 partes del producto de la reacción a base de 250 partes de resina fenólica 1, 150 partes de aceite de linaza y 600 partes de aceite de madera, al que a 230 hasta 240°C se había graduado en una viscosidad de unos 400 cP/20°C, medida 2:1 en gasolina diluyente, se calientan hasta unos 180°C en un autoclave de 1 litro con 125 partes de agua dionizada y 3,7 partes de ácido para-toluolsulfónico, manteniendo esta temperatura unas 16. 6 a 8 horas. En el transcurso de este tiempo se procuró que tuviese lugar una buena mezcla de los componentes de la reacción. Después de 6 horas de saponificación ascendió el índice de acidez a 107, y una vez realizada la neutralización con solución amoniacal concentrada, la resina era diluible en agua 1: 00.

20.

EJEMPLO 7 sugerido por el invento

25. Conforme al ejemplo 6 se realizó la saponificación a presión con solución amoniacal concentrada y agua. 375 partes de la resina del ejemplo 6 fueron mezcladas con 75 partes de solución amoniacal concentrada y 50 partes de agua y se conservaron en el autoclave a 100 hasta 110°C durante 17 horas, al cabo de las cuales el índice de acidez era de 50:



Después de la adición de etilglicol en la relación de 1:1 referido a contenidos de sustancia sólida se pudo diluir con agua la resina hasta un contenido de cuerpo sólido como del 20 %. Al seguir diluyendo, la resina era diluible en agua únicamente en forma de una emulsión.

5.

EJEMPLO 8 sugerido por el invento

10. 80 partes de la solución resinosa descrita en el ejemplo 5 con 40 % de cuerpo sólido se mezclan íntimamente con 20 partes de una dispersión acuosa al 40 % que había sido obtenida por métodos conocidos mediante una polimerización emulsionante de 60 % de estireol y 40 % de butadieno. Una película de 90  $\mu$  extendida a partir de una muestra desecada al 0,1 % con secante de cobalto queda seca hasta polvo en unas 2 horas.
15. Después de una conservación de 4 días, las películas obtenidas por el ejemplo 8 tienen peor estabilidad en agua que las películas que han sido obtenidas con resinas del ejemplo 5, pero su elasticidad está sensiblemente mejorada.

E J E M P L O 9 sugerido por el invento

20. La resina obtenida en el ejemplo 5, con un 40 % de cuerpo sólido es tratada en un molino de bolas cerámico con pigmento  $TiO_2$  (Bayer RN.57) de tal modo, que la relación pigmento: ligante sea de 1:1. Una película de alto brillo de 90  $\mu$  de espesor extendida a partir de una muestra desecada al 0,1
25. con un secante de cobalto queda seca hasta polvo en unas 3 horas.

EJEMPLO 10 sugerido por el invento

125 partes de resina fenólica 1 se hacen reaccionar a



- 270°C bajo gas inerte con 75 partes de éster metílico del ácido linoleico graso y 300 g de éster metílico del ácido graso de aceite de madera, hasta que la viscosidad, medida directamente sea de 750 a 850 cP/20°C. Seguidamente se enfría hasta 150°C,
5. y al producto se añade en 2  $\frac{1}{2}$  horas una mezcla de 104,5 partes de estireno, 284 partes de  $\alpha$ -metilestireno y 35 partes de ácido acrílico con 1,45 partes de di-butilperóxido terc. Se mantiene la temperatura hasta llegar a un contenido de cuerpo sólido del 82 al 83 %. A continuación se separa el exceso de monómero por destilación al vacío. La viscosidad asciende entonces a 110
10. cP/20°C, 50 % en butilglicol, el cuerpo sólido al 98,5 % y el índice de saponificación es 141.

- 486 g de la resina se saponifican con una solución de 78 partes de hidróxido potásico en 100 partes de agua y 100 partes de metanol bajo nitrógeno a unos 90°C durante 4 horas. A
15. continuación se acidifica con ácido clorhídrico concentrado, con lo cual se precipita la resina. El agua de lavado se separa y la resina se lava tanto tiempo con agua hasta que dé un valor pH neutral. 615 g de resina se diluyen entonces con 80 g de
20. metilglicol. El cuerpo sólido de la resina asciende al 98,5 %, índice de acidez 129. El producto se neutraliza con amoníaco concentrado 100 %, referido al índice de acidez teórico, y con etilglicol se gradúa en un cuerpo sólido del 40%. Una muestra de 90  $\mu$  de espesor de capa desecada con secante de cobalto
25. (Cyclodex) al 0,1 % estaba seca hasta polvo en 30 minutos.

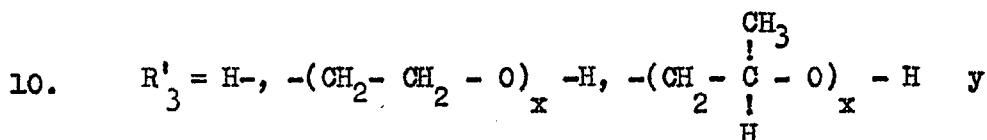
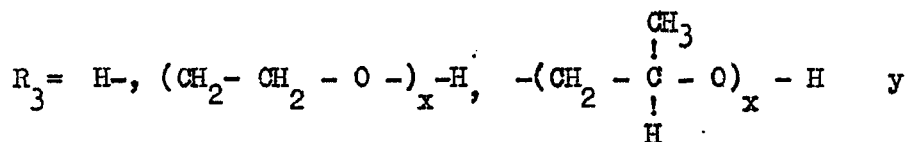
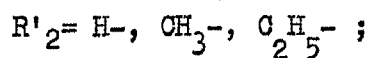
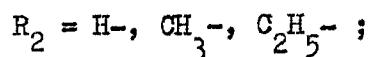
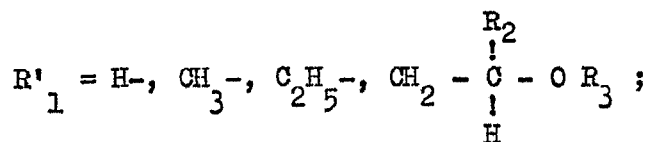
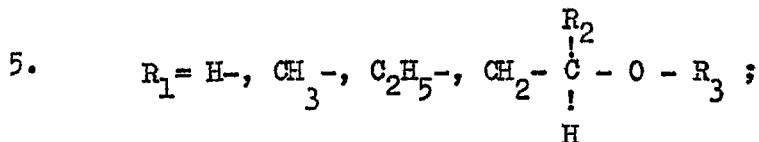
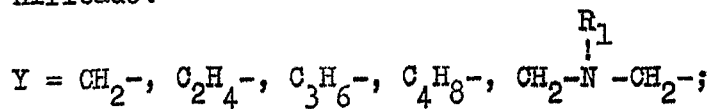
EJEMPLO 11 sugerido por el invento

50 partes en peso de una resina de ácido carboxílico de secado por oxidación, conforme al ejemplo 5 con un contenido de cuerpo sólido del 99%, se gradúan con butilglicol en un contenido





en la que los sustituyentes y símbolos tienen el siguiente significado:



x = cero o un número entero entre 1 y 6.

Suele darse preferencia a las polihidroxipoliaminas conforme a la fórmula general anterior que se caracterizan por la sustitución total de los átomos de hidrógeno de las poliaminas por el resto 2-hidroxipropilo, sobre todo las polihidroxipoliaminas que se han obtenido por reacción a fondo de dietilentriamina y dietilentetramina con óxido de propileno.

15.



EJEMPLO 13:

- 100 g de la resina del ejemplo 3 con un contenido de cuerpo sólido del 98% aproximadamente se diluyen con butilglicol hasta llegar a un 50% de cuerpo sólido, luego se mezclan con N,N,N',N'-tetraquis-(2-hidroxiopropil)-etilendiamina y seguidamente se neutralizan completamente con amoníaco. Acto seguido se diluye con agua hasta un cuerpo sólido del 40%. La solución es desecada con secante de cobalto (Cyclodex), 0,1 % cobalto referido a resina sólida. Una película de 90  $\mu$  de espesor extendida sobre una placa de vidrio está seca hasta polvo después de 2 horas.

N O T A

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

- 1.- Procedimiento de fabricación de resinas insaponificables para masas de recubrimiento diluibles en agua, de secado al aire o a la estufa, caracterizado porque hallándose compuestas las masas por agua y/o disolventes orgánicos miscibles total o ampliamente con agua, amoníaco o bases orgánicas fuertes de nitrógeno o mezclas de ambos, se establece el contenido de por lo menos una resina de ácido carboxílico secante por oxidación a base de ácido graso no saturado, la cual es estable a la saponificación, y que se obtiene por reacción al calor de por lo menos una resina fenólica (I) al menos con un ácido graso (II) no saturado etilenicamente, por lo menos con 14 átomos de carbono o bien por reacción al calor en la fase A de por lo menos una resina fenólica (I) al menos con un éster (III y IV)



de ácidos grasos no saturados etilénicamente, por lo menos, con un alcohol monovalente y/o polivalente, seguida de una disociación de los ésteres en la fase B, y en caso dado, de la separación de los alcoholes liberados y sales inorgánicas eventualmente existentes.

5.

2.- Procedimiento, según reivindicación anterior, caracterizado porque la resina estable a la saponificación se obtiene por bloqueo de los grupos hidroxilo todavía existentes en los productos conforme a la reivindicación anterior por reacción

10.

con compuestos que contienen anillos de oxirano que están capacitados para la reacción con grupos hidroxilo fenólicos, en donde la reacción de los productos obtenidos con los compuestos con anillos de oxirano se lleva a cabo de preferencia con arreglo a la fase A como fase A<sub>1</sub>, y la disociación de los ésteres tiene lugar a continuación.

15.

3.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores caracterizado porque se prevee que la resina esté modificada por copolimerización de los productos resultantes de las reivindicaciones anteriores y que en el caso 1 se lleve a cabo de preferencia de acuerdo con la fase A y/o de los productos según

20.

reivindicación 3, la cual tiene lugar en este caso de preferencia en la fase A<sub>1</sub>, con compuestos de vinilo (V) y/o de vinilideno (VI) al calor, de preferencia en presencia de catalizadores de polimerización y disociación de los esteres, en donde en la variante preferente, la copolimerización solo se lleva a cabo después de la fase B.

25.

4.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque tanto en la variante principal como en las



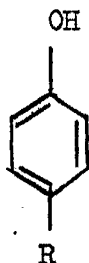


gasolina diluyente, cuando se hacen reaccionar resinas fenólicas y aceites grasos no saturados en alto grado.

5. 7.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque está previsto la utilización en las reacciones anteriores de ácidos dicarboxílicos no saturados  $\alpha, \beta$ -etilenicamente o, de existir, sus anhídridos (VIII) al calor.

10. 8.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la copolimerización de los productos con compuestos de vinilo y/o de vinilideno se efectúa la reacción al calor, de preferencia bajo el efecto de catalizadores de polimerización, realizándose de preferencia la reacción con una mezcla monómera de vinilo o vinilideno que en 1800 g. contiene por lo menos un equivalente de ácido (expresado en gramos) de un ácido carboxílico no saturado apto para la copolimerización con los compuestos de vinilo o de vinilideno y en la que está previsto, cuando se emplean monómeros debilmente polares, tales como estireno,  $\alpha$ -metil-estireno, viniltolueno, la incorporación en 1800 g. de preferencia 2 a 4 equivalentes de ácido.

20. 9.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como resina fenólica (I) se emplea un resol de un fenol de la fórmula general



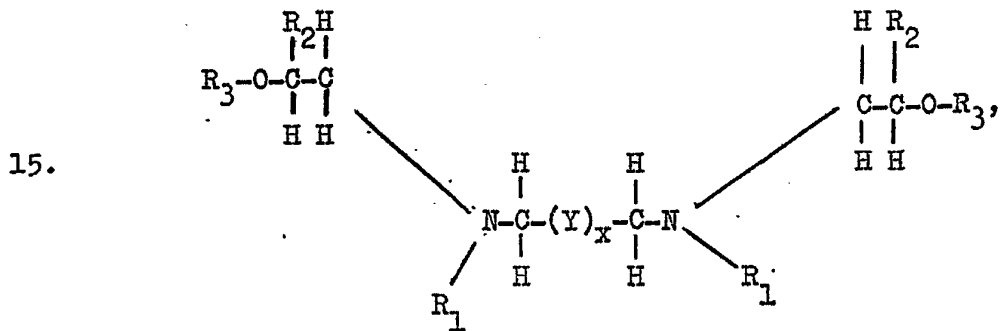
25. en la que R significa un resto alquilo con 2 a 20 átomos de carbono o un resto arilo y formaldehído, el cual es practicamente



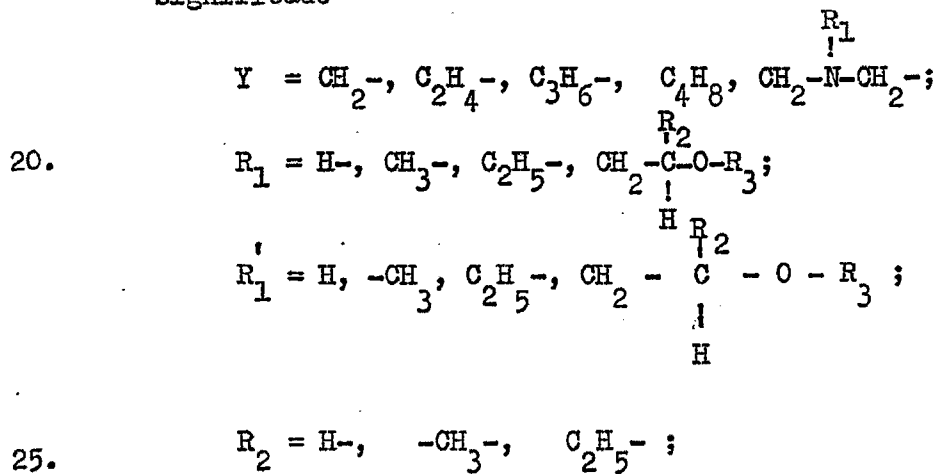
anhidro, estando también previsto que el fenol sea p-butilfenol terc. y que el contenido de formaldehído adicionado sea de 1 a 2 moles por mol de fenol.

5. 10.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como ácidos grasos (II) se emplean los de aceite de madera y/o de aceite de oiticica y/o de aceite de linaza.

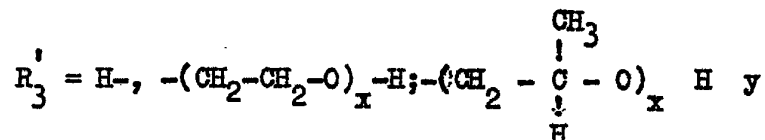
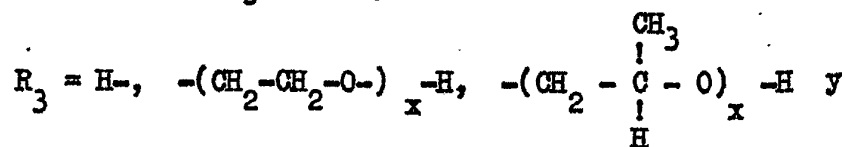
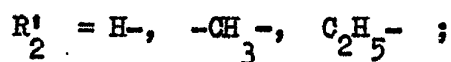
10. 11.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque para la preparación de jabones de amina se emplea, como base orgánica de nitrógeno, por lo menos un compuesto de la fórmula general



en la que los sustituyentes y símbolos tienen el siguiente significado



../.



5.  $x = 0$  ó un número entero entre 1 y 6.

10. 12.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las resinas insaponificables son diluidas en agua y/o disolventes orgánicos miscibles total o ampliamente con agua, pudiendo contener adicionalmente una dispersión acuosa a base de copolímeros de estireno-butadieno, homopolímeros de acetato de vinilo, copolímeros de acetato de vinilo-acrilato así como copolímeros de acrilato, y conteniendo 5 a 50 % en peso de productos de condensación formadores de aminoplastos, o del 1 a 50% en peso de productos de condensación formadores de fenoplastos.

15. 13.- " PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE RESINAS INSAPO-NIFICABLES PARA MASAS DE RECUBRIMIENTO DILUIBLES EN AGUA, DE SECA DO AL AIRE O A LA ESTUFA".

20. Tal como se describe y reivindica en la presente Memo-ria Descriptiva que consta de cuarenta y una hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 MAY. 1968

CARLOS FERNANDEZ CANDELAS  
P.R.