

27 E



PATENTE DE INVENCIÓN

Ref: I.C.I. Case No. PV 20262.

354504

## Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de una  
composición de revestimiento".

=====

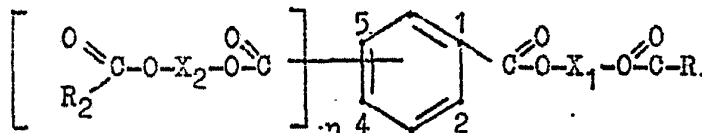
*Solicita* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,  
residente en Imperial Chemical House, Millbank, Lon-  
dres, S.W.1., Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a ésteres de ciertos  
ácidos benceno-policarboxílicos, a su preparación y a  
su uso en composiciones de recubrimiento.

Según el invento proporcionamos ésteres de la

5. estructura:



en la que n es un número entero del 1 al 3, X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> son radicales alquilenos de cadena lineal o ramificada, iguales o diferentes, que contienen de 2 a 4 átomos de carbono y R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son radicales alquilo, cicloalquilo, aralquilo, aromáticos o heterocíclicos, iguales o diferentes, y que contienen de 1 a 18 átomos de carbono en el radical alquilo.

5.

Los ésteres particularmente preferidos son aquellos en los que el sustituyente en el anillo bencénico de posición variable se halla en una o más de las posiciones numeradas 2, 4, 5 respecto al sustituyente de posición específica en la fórmula estructural anterior. Los ésteres preferidos son aquellos en los que los sustituyentes del anillo bencénico se hallan en las posiciones 1, 2, en las posiciones 1, 2, 4, o en las posiciones 1, 2, 4, 5, o sea que son derivados de ácido o-ftálico, ácido trimelítico o ácido pironelítico. También pueden ser derivados de otros isómeros de ácido ftálico.

10.

15.

20.

Los radicales alquilenos X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub>, que pueden ser iguales o diferentes en cada sustituyente, pueden ser por ejemplo etileno, propileno, isopropileno, butileno e isobutileno.

25.

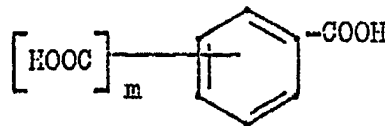
Los radicales R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, que pueden ser iguales o diferentes en cada sustituyente, pueden ser radicales alquilo saturados o no saturados de cadena lineal o ramificada y



5. contienen hasta 18 átomos de carbono, por ejemplo radicales etilo, propilo, butilo, amilo, hexilo, 2-etilexilo, octilo, isooctilo, nonilo, decilo, laurilo, tetradecilo, alilo u oleilo. Los radicales alquilo preferidos son los de cadena lineal o ramificada saturados que contengan de 6 a 10 átomos de carbono.

10. Uno o ambos radicales  $R_1$  y  $R_2$  pueden alternativamente ser un radical cicloalquilo, por ejemplo ciclopentilo, ciclohexilo o cicloheptilo; o un radical aralquilo, por ejemplo bencilo, o feniletilo; o un radical aromático por ejemplo fenilo, naftilo; o un radical heterocíclico, por ejemplo piridilo. Es preferible en particular que  $R_1$  y/o  $R_2$  sean radicales fenilos.

15. Aunque los ésteres pueden prepararse mediante cualquiera de los métodos conocidos en la profesión, es preferible prepararlos esterificando el ácido bencenopolicarboxílico apropiado con un éster hidroxí y, según otra característica adicional del invento, proporcionamos un procedimiento para preparar ésteres de ácidos benceno-policarboxílicos, que comprende el esterificar completamente un ácido benceno-policarboxílico de la estructura:



25. en la que  $m = 1-3$ , con uno o más ésteres hidroxí formados haciendo reaccionar un óxido de alquilenos XO en el que X es un radical alquilenos de cadena lineal o ramificada que contiene de 2 a 4 átomos de carbono, con un ácido carboxí-

27 E.E.



lico  $\text{RC} \begin{array}{l} \text{=} \text{O} \\ \text{OH} \end{array}$  en el que R es un radical alquilo, cicloalquilo, aralquilo, aromático o heterocíclico, conteniendo el radical alquilo de 1 a 18 átomos de carbono. Los ácidos benzeno-policarboxílicos preferidos son los ácidos ftálico, trimetálico y pirometálico y nosotros incluimos el uso de anhídridos de ácido.

5.

Los óxidos de alquileo adecuados comprenden el óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno y 1,2-butileno y las mezclas de los mismos, pero el preferido es el óxido de 1,2-propileno.

10.

Los ácidos carboxílicos apropiados comprenden el ácido acético, ácido butírico, ácido octoico, ácido láurico, ácido cicloheptálico, ácido benzoico y las mezclas de los mismos. Los ácidos particularmente preferidos son aquellos en los que R representa una cadena de carbono lineal o ramificada de 6 a 10 átomos de carbono y, en particular, 8 átomos de carbono, que es ácido octoico.

15.

A título de ilustración de la preparación de un éster según el invento se puede hacer reaccionar ácido octoico con óxido de propileno para formar un éster hidroxilo que después se hace reaccionar con ácido ftálico o el anhídrido del mismo para formar el éster de ácido policarboxílico de benceno. En este caso el éster producido es de hecho una mezcla de dos isómeros que se pueden separar solamente con dificultad. No obstante, cuando se emplea óxido de etileno se obtiene un éster de estructura inequívoca. Los isómeros individuales pueden separarse y caracterizarse solamente con gran dificultad pero para la mayoría de las aplicaciones se ha descubierto que la mezcla de ésteres isómeros resulta completamente adecuada.

20.

25.

30.



Hemos descubierto que los nuevos ésteres y las mezclas de isómeros son particularmente útiles como plastificantes en composiciones para recubrimientos y, según otra característica de este invento, proporcionamos una composición perfeccionada de recubrimiento que comprende un polímero peliculígeno y como plastificante un éster de ácido benceno-policarboxílico o una mezcla de ésteres según se ha definido anteriormente.

Las composiciones preferidas de un modo particular son aquellas en las que el polímero peliculígeno contiene grupos polares. Los polímeros peliculígenos que contienen grupos polares y que comúnmente se emplean en composiciones de recubrimiento comprenden homopolímeros y polímeros mixtos de los acrilatos de alquilo inferior y metacrilatos de alquilo inferior como, por ejemplo metacrilato de metilo, homopolímeros y polímeros mixtos de acetato de vinilo y homopolímeros y polímeros mixtos de cloruro de vinilo.

Los polímeros peliculígenos que son idóneos en la mayoría de los aspectos para utilización en recubrimientos superficiales, por ejemplo en virtud de su duración y facilidad de aplicación, son frecuentemente deficientes en razón a que proporcionan recubrimientos que, por ejemplo, aun cuando son duros pueden ser quebradizos y poseer una adherencia deficiente a un substrato. Por consiguiente, es práctica común incorporar a tales polímeros un plastificante que atenúe la fragilidad o aquebradización. No obstante, cuando es necesario reparar un recubrimiento deteriorado, particularmente un recubrimiento a base de polímero acrílico, por un método en el que el recubrimiento original se exponga a la acción de un disolvente el recubrimiento reparado puede



sufrir grietas cruciformes. La formación de grietas cruciformes se caracteriza por la aparición en el recubrimiento de fisuras superficiales diminutas que producen una diferencia en la apariencia de las áreas reparadas y sin reparar del recubrimiento y se deben principalmente a la pérdida de plastificante del recubrimiento bien por volatilización o por migración al recubrimiento adyacente.

Los plastificantes comúnmente empleados en composiciones que comprenden un polímero peliculígeno son ciertos ésteres de ácido ftálico, como son el ftalato de dibutilo y ftalato de butilbencilo, que se pueden usar en presencia de otros modificantes del polímero peliculígeno. Estos plastificantes presentan diversos inconvenientes, en particular su tendencia a volatilizarse de la película de recubrimiento y emigrar al substrato adyacente. Los recubrimientos de laca que contienen estos plastificantes son también susceptibles de quedar marcados cuando se dejan secar las manchas de agua de lluvia sobre los mismos, particularmente al sol.

Hemos descubierto que cuando los ésteres de ácido benzeno policarboxílico de este invento, tanto si son compuestos puros o mezclas de isómeros, se incorporan a los polímeros peliculígenos que presentan los inconvenientes a los que nos hemos referido anteriormente, igualan al menos a los plastificantes tradicionales en la reducción de aquebradización y adherencia perfeccionada del polímero peliculígeno y ofrecen también las ventajas adicionales de que son considerablemente menos volátiles, emigran solamente en un pequeño grado de la película polímera al substrato adyacente y hay una tendencia considerablemente menor a que la película de



laca quede marcada por las gotas secas de agua.

- Los nuevos plastificantes pueden emplearse en composiciones de recubrimiento en las que haya presente polímero peliculígeno en solución y/o en dispersión. Por ejemplo,
5. la composición puede comprender una solución de un polímero de metacrilato de metilo en un disolvente como es el tolueno o, alternativamente, puede comprender una dispersión de partículas finas de un polímero de metacrilato de metilo en un diluyente que puede ser un hidrocarburo alifático.
  10. En cualquiera de los casos, los nuevos plastificantes pueden incorporarse fácilmente en la composición de forma que mejoren las características de la película final de polímero. Los nuevos plastificantes son también útiles en la preparación de plastisoles.
  15. Aunque el empleo de los nuevos plastificantes no queda en modo alguno limitado a un empleo en particular, hemos averiguado que resultan particularmente idóneos en composiciones de recubrimiento que contengan como peliculígeno un polímero de metacrilato de metilo.
  20. El polímero de metacrilato de metilo puede ser un homopolímero o un polímero mixto de metacrilato de metilo con una pequeña proporción de otros monómeros copolimerizables etilénicamente insaturados, por ejemplo hasta un 5 % de monómeros tales como los ácidos acrílicos o metacrílicos y/o hasta un 25 % de los ésteres de alquilo inferior de estos ácidos, por ejemplo acrilato de etilo o metacrilato de butilo. Un polímero típico de metacrilato de metilo peliculígeno consiste en un polímero mixto compuesto por un 80 % de metacrilato de metilo, un 18 % de acrilato de etilo
  25. y un 2 % de ácido metacrílico.
  - 30.



27 FEB 1989

Hemos descubierto que los nuevos plastificantes son particularmente compatibles con los polímeros de metacrilato de metilo y que se produce muy poca migración del plastificante de la película del polímero a la capa inferior sobre la que se aplica la película. Cuando el recubrimiento final se produce por refruencia de la capa de laca sobre un substrato se obtiene un buen brillo y ocurre muy poca pérdida de plastificante.

La proporción del plastificante a utilizar dependerá notablemente de la naturaleza del polímero peliculígeno y de otros materiales presentes en la composición de recubrimiento y en las características exigidas a la película acabada. En general es preferible emplear al menos un 5 %, pero no más de un 60 % en peso de plastificante basado en el peso del polímero peliculígeno.

Las proporciones particularmente preferidas de plastificante son de un 15 a un 40 % en peso basado en el peso del polímero peliculígeno.

Los plastificantes preferidos para composiciones de recubrimiento son aquellos en los que en la fórmula general anterior los radicales  $X_1$  y  $X_2$  contienen 2 o 3 átomos de carbono y los radicales  $R_1$  y  $R_2$  son radicales alquilo, cicloalquilo, o heterocíclicos, conteniendo los radicales alquilos de 1 a 18 átomos de carbono y, en particular de 6 a 10 átomos de carbono, mejor aún 8 átomos de carbono,  $R_1$  y  $R_2$  son radicales fenilo o fenilo sustituido. Normalmente es preferible que el número entero  $n$  sea igual a 2, v.g., los ésteres preferidos son los de ácido ftálico.

Según el invento son plastificantes particularmente apropiados el di( $\beta$ -propil acetato) de ftalilo, di( $\beta$ -propil



- butirato) de ftalilo, di( $\beta$ -propil nonoato) de ftalilo, di( $\beta$ -propil octoato) de ftalilo, di( $\beta$ -propil benzoato) de ftalilo, benzoato de ftalil- $\beta$ -propil-butirato- $\beta$ -propilo, benzoato de ftalil- $\beta$ -propil nonoato- $\beta$ -propil, piromelilitil-  
5. -di( $\beta$ -propil nonoato)-di( $\beta$ -propil benzoato), y trimelilitil-tri( $\beta$ -propil nonoato).

- Las composiciones a las que se añaden los plastificantes pueden contener otros materiales además del polímero peliculígeno y el disolvente o diluyente en el que se  
10. disuelve el polímero y/o se dispersa. Pueden haber presentes por ejemplo colorantes, materiales de relleno, otros plastificantes corrientes, o modificantes del polímero peliculígeno principal o un polímero peliculígeno adicional como es, por ejemplo, el butirato acetato de celulosa. Los  
15. disolventes y/o diluyentes que pueden haber presentes en la composición de recubrimiento comprenden las cetonas, alcoholes, xileno, acetato de butilo e hidrocarburos alifáticos.

- A continuación se ilustra el invento mediante los  
20. ejemplos que siguen en los que las partes y porcentajes se dan en peso.

#### Ejemplo 1

- Se mezclaron 720 partes de ácido n-caprílico y 5,27 partes del derivado dimetílico de una amina obtenido hidrogenando la amida de ácidos grasos de aceite de coco, en  
25. un recipiente a presión bajo atmósfera de nitrógeno y se calentó a presión a 85°C mientras se hacían pasar a la mezcla 333,5 partes de óxido de propileno. Se mantuvo la presión a 4,21 kg/cm<sup>2</sup> y la temperatura a 85°C hasta que el  
30. contenido de ácido libre fué inferior a 5 mg KOH/gm. Se se

27



paró el exceso de óxido de propileno de la mezcla cruda re-  
sultante de los dos estereo-isómeros de octoato de  $\beta$ -hi-  
droxi propilo.

5. Se mezclaron 1.000 partes de octoato de  $\beta$ -hidroxi-  
propilo, 349 partes de anhídrido ftálico y 135 partes de  
xileno agitando la mezcla y se elevó la temperatura entre  
180°C y 200°C y se mantuvo dentro de estos límites hasta  
que se formó el azeótropo con la cantidad teórica de agua  
de la mezcla y el contenido de ácido libre era inferior a  
10 mg KOH/gm. Se dejó enfriar el producto.

Se descompuso una muestra del producto, que consis-  
tía en una mezcla de estereo-isómeros de di( $\beta$ -propil oc-  
toato) de ftalilo, cuando se llevó a cabo la purificación  
por destilación a elevado vacío.

15.

Ejemplo 2

Se prepararon otros ésteres de ácido benceno-policar-  
boxílico según el invento empleando un procedimiento simi-  
lar al del Ejemplo 1 pero utilizando un ácido monocarboxíli-  
co alifático o aromático y un ácido policarboxílico de ben-  
ceno o su anhídrido según la tabla que sigue:

<u>Acido benceno-poli- carboxílico/anhídri- do del ácido</u>	<u>Acido monocarboxílico alifático o aromático</u>	<u>Ester de ácido benceno-po- licarboxílico</u>
Anhídrido ftálico	Acido acético	Di( $\beta$ -propil acetato) de fta- lilo
Anhídrido ftálico	Acido butírico	Di( $\beta$ -propil butirato) de fta- lilo
Anhídrido ftálico	Acido octoico	di( $\beta$ -propil octoato) de fta- lilo
Anhídrido ftálico	Acido benzoico	di( $\beta$ -propil benzoato) de fta- lilo
Anhídrido trimelítico	Acido nonoico	tri( $\beta$ -propil monoato) de tri- melitilo
Anhídrido piromelítico	Acido nonoico	tri( $\beta$ -propil nonoato) de pi- romelitilo



Ejemplo 3

Se formuló una laca acrílica apropiada para acabado de automóviles del modo siguiente:

- |    |   |             |
|----|---|-------------|
|    | Metacrilato de polimetilo               | 54,4 partes |
| 5. | Butirato acetato de celulosa            | 20,6 partes |
|    | Di( $\beta$ -propil acetato) de ftalilo | 25,0 partes |
- y se dió color con dióxido de titanio rutilo en una proporción de colorante:aglutinante de 0,5:1 en peso. El total de sólidos de la laca pigmentada era del 40,0 % en peso, consistiendo la fracción volátil de la laca en una mezcla de disolventes en las proporciones relativas de tolueno:acetona:xilol de 3,5:1:1 en peso.

- Se redujo la laca para ser aplicada con un diluyente que contenía 30 partes de acetona, 40 partes de tolueno y 30 partes de acetato de cellosolve para dar una viscosidad de 30 segundos en una copa del Tipo B No. 3, Normas Británicas, a 25°C. Después se aplicaron tres dobles capas pulverizadas sobre un panel de acero suave recubierto con un surfactante epoxi de gran concentración de colorante, cocido.
- 15.
- 20.
- Después se coció el panel durante 15 minutos a 93,3°C. Las cargas de la película sobre el panel fueron de 0,0304 mm de surfactante y 0,0508 mm de laca acrílica. Después se lijó la película de laca con papel abrasivo del grado 600 empleando trementina mineral como lubricante y se recoció durante
- 25.
- 30 minutos a 135,0°C.

- En las pruebas de películas que se exponen a continuación se preparó un panel de la manera descrita anteriormente pero recubierto con una laca acrílica disponible en mercado que contenía ftalato de butilbencilo como plastificante que se utilizó como muestra de contrastación, junto
- 30.



con el panel de muestra preparado según se ha indicado anteriormente.

Prueba	Muestra	Control
Apariencia	Suave, elevado brillo	Suave, elevado brillo
Potencial de refruencia	Excelente	Excelente
Resistencia al desconchón	Excelente	Excelente
Adherencia entre capas	Excelente	Excelente
Resistencia al petróleo	Muy buena	Muy buena
Manchado con alquitrán y grasa	Excelente	Excelente
Manchas de agua <sup>+</sup>	Buena resistencia Sin quedar manchas a menos de 57°C.	Resistencia deficiente. Quedaban manchas a 49°C.
Volatilidad	Despreciable (relación de volátiles a 154,5°C = 1:10)	Notable formación de vapores
Ciclo de fisuración en frío según se describe en ASTM D2246-64T	Sin fallo	Sin fallo
60 grados de pérdida de brillo después de 12 meses de exposición en Florida	56	40

<sup>+</sup> Prueba de manchas de agua de la General Motors por la que se dejan secar manchas de agua lentamente sobre paneles durante toda la noche a temperatura constante, exponiéndolos después a temperaturas más elevadas determinándose aquellas temperaturas mínimas a las que quedan manchas visibles en el panel.

#### Ejemplo 4

Se formuló del modo que sigue una laca apropiada para

5. uso como acabado para automóviles:

metacrilato de polimetilo	53,2 partes
butirato acetato de celulosa	16,8 partes
di( $\beta$ -propil octoato) de ftalilo	30,0 partes



- y coloreó con dióxido de titanio rutilo en una proporción de colorante:aglutinante de 0,5:1 en peso. El total de sólidos de la laca pigmentada era del 40,0 % en peso y la fracción volátil de la laca consistía en una mezcla de disolventes en las proporciones relativas de tolueno:acetona:xilol de 3,5:1:1 en peso.
- 5.

- Se realizó una prueba por el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 que tenía una película brillante y suave después de refluir durante 30 minutos a 135°C. La película poseía un excelente potencial de refluencia, resistencia a los desconchones, adherencia entre capas y resistencia a las manchas. La resistencia al petróleo era muy buena.
- 10.

- Los paneles preparados para la prueba de fisuración ciclo-G sobre una capa inferior de nitrocelulosa se sometieron al ciclo descrito en el método ASTM D 2246-64T y después de 15 ciclos no hubo descomposición de la película. Un recubrimiento de laca corriente utilizada como control de contrastación descompuso después de recibir el mismo tratamiento. La volatilidad del plastificante fué de 1/10 de la de una laca similar en la que el plastificante era ftalato de butilbencilo.
- 15.
- 20.

- El nuevo éster dió también mejores resultados cuando se incorporó en recubrimientos que contenían acetato de polivinilo y cloruro de polivinilo respectivamente como materiales peliculígenos.
- 25.

- N O T A -

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no
- 30.

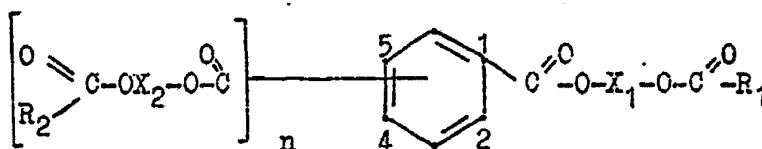


1969

alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Inglaterra, con fecha 30 de mayo de 1967, bajo el número 24926/67, y que fué completada el 20 de mayo de 1968, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:

5. "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA COMPOSICION DE REVESTIMIENTO; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª.- "Procedimiento para la obtención de una composición de revestimiento", caracterizado porque comprende adicionar a un polímero peliculígeno que contenga grupos polares, tal como un homopolímero o polímero mixto de metacrilato de metilo, de un 5 a un 60 % y preferentemente de un 15 a un 40 % en peso, basado en el peso del polímero peliculígeno, de un éster plastificante de fórmula general:



en la que n es un número entero del 1 al 3, X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> son radicales alquilenos de cadena lineal o ramificada, iguales o diferentes, que contienen de 2 a 4 átomos de carbono y R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son radicales alquilos, cicloalquilos, aralquilos, aromáticos o heterocíclicos, iguales o diferentes, y que contienen de 1 a 18 átomos de carbono en el radical alquilo.

20.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizados porque el sustituyente de posición variable del

25.



éster plastificante se halla en una o más de las posiciones numeradas 2, 4 y 5.

5. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizados porque los sustituyentes del éster plastificante se hallan en las posiciones 1, 2, las posiciones 1, 2, 4 o las posiciones 1, 2, 4, 5.

10. 4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque R<sub>1</sub> y/o R<sub>2</sub> son radicales alquilos de cadena lineal o ramificada, saturados, iguales o diferentes, que contienen de 6 a 10 átomos de carbono, y preferentemente contienen 8 átomos de carbono.

5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque R<sub>1</sub> y/o R<sub>2</sub> son radicales fenilos.

15. 6ª.- "Procedimiento para la obtención de una composición de revestimiento", tal y como queda sustancialmente descrito en esta Memoria.

Esta Memoria consta de 157 hojas escritas a máquina por una sola cara.

20.

Madrid

27 ENE 1969

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

A. GOMEZ ACEBO Y MODEY

En su Firma: F. Hernández Ruiz

