



15 JUL 1947

SECCION TECNICA
REGISTRACION N.º C
CLAS. <u>208</u> <u>209</u>
SUBCLASE <u>G</u> <u>D</u>

PATENTE DE INVENCION
=====

378222

Ref: Le A 12 139-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de resinas alquídicas.

=====

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

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de nuevas resinas alquídicas modificadas con restos de ácidos grasos secadores, denominadas "diluíbles con agua", con un índice de acidez de aproximadamente 30 a, 5. aproximadamente 70 y un índice de hidroxilo de aproximadamente

POOR QUALITY

- 2 - 378222^{15 JUL 1972}



5. 20 s, aproximadamente, 120, cuyos preparados de laca acuosa suministren, en comparación con los productos de esta clase conocidos, tras su aplicación sobre las superficies a revestir, revestimientos de laca que secan más rápidamente al aire a temperatura ambiente y que tienen mejor estabilidad al agua.

10. Por resinas alquídicas "diluybles en agua" se denominan, en la técnica de las lacas, aquellas resinas alquídicas que debido a su elevado contenido en grupos hidrófilos, especialmente grupos hidroxilo (con un índice de equivalente de hidroxilo bajo), en caso dado también grupos éter y un contenido suficiente de grupos carboxilo, libres (elevado índice de acidez), forman con alcalis, amoníaco o aminas, sales que se pueden diluir con agua.

15. Tales resinas alquídicas diluybles en agua, que presenten un índice de equivalente de hidroxilo de aproximadamente 150 a 250 o más, correspondientes a índices de hidroxilo de aproximadamente 375 a 225, e índices de acidez de aproximadamente 40 como mínimo y en caso dado ulteriores grupos hidrófilos, se han descrito, por ejemplo, en la patente austriaca nº 180407. Pero también, cuando estas resinas contienen restos de ácidos grasos secadores, secan las películas preparadas a partir de los mismos en forma imperfecta debido al elevado contenido en grupos hidroxilo de las resinas, y las películas de laca no son estables al agua debido a su elevado contenido en grupos hidrófilos. Según la mencionada patente se combinan por lo tanto éstas con productos de condensación endurecedores, de bajo peso mole-

20.

25.

30.

POOR
QUALITY



- cular, hidrosolubles o como mínimo hidrófilos, que se obtuvieron mediante el empleo de aldehídos y que por regla general contienen grupos metilólicos activos, tales como resoles y aminoplásticos. Las aplicaciones de tales preparados se han de calentar sin embargo a temperaturas de unos 140° a 180° C para que los grupos activos de los mencionados productos de condensación reaccionen con los grupos hidroxilo y carboxilo de las resinas alquídicas y de esta manera se vuelvan las películas estables al agua. Tales preparados de lacas se cuentan por lo tanto como pertenecientes a las lacas de recocido.
- 5.
- 10.

- El objeto de la presente invención es por lo tanto un procedimiento para la obtención de resinas alquídicas modificadas ahora con restos de ácidos grasos secadores, con índices de acidez de aproximadamente 30 a aproximadamente 70, e índices hidroxilo de aproximadamente 20 a aproximadamente 120, que debido a este contenido comparativamente elevado de grupos hidrófilos son diluibles en agua en el sentido arriba indicado cuyas sales, diluidas en agua, después de su aplicación sobre las superficies a recubrir, después de la evaporación del agua a temperatura ambiente conducen, sin embargo, con especial rapidez a revestimientos inicial- y totalmente secados, que no necesitan ser recocidos y que simultáneamente proporcionan películas de laca con muy buena estabilidad al agua. Estas resinas alquídicas se caracterizan porque contienen grupos de uretano y, en caso dado, amida.
- 15.
- 20.
- 25.

- Por otra parte también se conoce transformar los grupos hidroxilo de las resinas alquídicas, que dificultan el secado al aire, por reacción con un monoiso-
- 30.



5. cianato, en grupos uretano y, de este manera, mejorar el secado de las películas de laca de resinas alquídicas (véase por ejemplo, "The Chemistry of Organic Film Formers", John Wiley & Sons, Inc, pág, 212) o enlazar los grupos hidroxilo de, por ejemplo, monoglicéridos de ácidos grasos secadores por reacción, tal como en las resinas de ftalato, (con anhídrido ftálico total o parcialmente con un poliisocianato entre sí y preparar "urelquídicos" (loc.cit. pág. 214 y patente belga nº 658025) con lo que las películas de laca se vuelven más tenaces, duras y flexibles (loc.cit. pág. 215).

10. Estas modificaciones de las propiedades de las resinas alquídicas mediante incorporación de grupos uretano se presentan, sin embargo, según la experiencia, en toda su totalidad solo en aquellas resinas que tienen índices de hidroxilo y de acidez bajos y que por lo tanto no se han de considerar como pertenecientes a las resinas alquídicas diluibles con agua, sino que en forma tradicional se elaboran en soluciones de disolventes orgánicos. El que la influencia de los grupos uretano en las resinas con índices de hidroxilo y de acidez superiores a aproximadamente 30, especialmente entre aproximadamente 50 y aproximadamente 100, que son diluibles en agua, sea solo reducida por ejemplo, sobre la capacidad del secado al aire, se desprende por ejemplo, de la patente francesa 1 524 720, donde se describen aceites de melineto con grupos uretano incorporados y los mencionados índices de hidroxilo y de acidez y en cuya página 4, columna izquierda, en el tercer párrafo se indica que los revestimientos de laca
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



15 JUL 1972

- 5 - 378222

se pueden secar para formar películas no pegajosas a temperaturas entre 20 y 60°C - para lo cual se necesitan sin embargo tiempos de secado prolongados y no se presenta un endurecimiento suficiente-, sino que es necesario recocer las películas de laca a unos 150°C (vease también los ejemplos).

10. Era por lo tanto sorprendente que las aplicaciones de lacas de las resinas alquídicas diluibles con agua, modificadas con restos de ácidos grasos secadores, conteniendo grupos uretano y en caso dado amida, a pesar de los índices de ácidéz superiores a 30 a aproximadamente, 70, e índices de hidroxilo superiores a 20 a, aproximadamente, 120, se sequen a temperatura ambiente al aire ya en unas 2 a 5 horas, estando exentas de pegajosidad y en unas 24 horas estén totalmente secas y que la estabilidad al agua de las películas de laca secas sea competitivamente muy buenas.

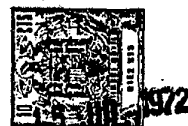
15. Les nuevas resinas alquídicas se pueden obtener preparando primeramente, en forma conocida, resinas alquídicas modificadas con restos de ácidos grasos secadores con índices hidroxilo y de ácidéz que se encuentren por encima de aquellos que ha de tener el producto final, y después se dejan reaccionar con mono- o poliisocianatos bajo condiciones conocidas de forma que una parte de los grupos hidroxilo formen uretano y una parte de los grupos carboxilo formen, en caso dado, grupos amida. Como por reacción directa de, por ejemplo, un ácido dicarboxílico, de un ácido graso o de un derivado del mismo y de un polialcohol sin embargo

20. les resinas con índice de ácidéz necesariamente elevado

25.

30.

- 6 - 378 222

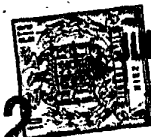


- solamente se obtienen cuando se emplea un exceso molar en ácidos, especialmente ácido dicarboxílico y en este caso sólo se obtienen productos de peso molecular relativamente bajo es por lo general más ventajoso preparar
5. primeramente resinas alquídicas de peso molecular más elevado con un índice de hidroxilo suficientemente alto pero con índices de acidez lo mas bajos posible, transformar una parte adecuada de grupos hidroxilo con isocianatos en grupos uretano y finalmente transformar
10. otra parte de los grupos hidroxilo, según procedimientos conocidos, con un anhídrido dicarboxílico, por ejemplo, anhídrido ftálico o tetrahidroftálico, en ésteres parciales con lo cual las resinas quedan entonces con el índice de acidez necesario. Las resinas así obtenidas
15. contienen practicamente solo grupos uretano.

- Finalmente se pueden obtener también, con anhídridos dicarboxílicos, ésteres parciales de resinas alquídicas de peso molecular más elevado con elevado
20. índice de hidroxilo y reaccionar estos ésteres parciales e continuación con isocianatos, con lo cual también se obtienen productos con grupos uretano y, en caso dado, grupos amida.

- Además se pueden reaccionar en lugar de las
25. resinas alquídicas los ésteres de ácido greso de polialcoholes que contienen grupos hidroxilo con los mencionados isocianatos y hacerlos diluibles en agua en la forma descrita.

- Los ácidos grasos insaturados o derivados
30. de los mismos, adecuados para la obtención de las resi-



nes alquídicas son, por ejemplo, el aceite de linaza, el aceite de soya, el aceite de madera, el aceite de saflor, aceite de ricino, el aceite de la semilla de algodón, el aceite de cacahuete, el ácido graso del aceite de tall, el ácido graso del aceite de linaza, el ácido graso del aceite de soya, de madera, de saflor y de ricino y de aceites o ácidos grasos naturales, insaturados, por conjugación o isomerización de los productos obtenidos.

10. Los polialcoholes adecuados son, por ejemplo, los glicoles, tales como el etilenglicol, el propilenglicol, los butanodíoles, los hexanodíoles, los alcoholes de éter, por ejemplo, los di- y triglicoles, los bisfenoles oxietilados, los bisfenoles perhidrogenados, además, el trimetiloleteno, el trimetilolpropeno, 15. la glicerina, la pentaeritrita, la dipentaeritrita, la mentita y la sorbita. Se pueden condensar simultáneamente en forma proporcional alcoholes primarios, de efecto interruptor de cadena, tales como el propanol, 20. el butanol, el ciclohexanol y el alcohol bencílico.

Ejemplos de ácidos mono- y policarboxílicos adecuados son, además de los ácidos grasos ya mencionados, por ejemplo, el ácido benzoico, el ácido toli- 25. lico, el ácido butilbenzoico, el ácido hexahidrobenczoico, el ácido abietínico, el ácido láctico, el anhídrido ftálico, el ácido isoftálico, el ácido tereftálico, el anhídrido tetrahydro- y hexahydroftálico, el anhídrido trimelítico, el anhídrido pirromelítico, el anhídrido maleico, el ácido adípico y el anhídrido 30. succínico, además, los ácidos halogenados, tales como



el ácido clorofósico y el ácido hético. Para la formación del éster parcial son especialmente adecuados los anhídridos tetrahidrofósicos.

5. Como isocianatos son adecuados, por ejemplo, el poliisocianato, el estereolisocianato, el ciclohexilisocianato, el etilendiisocianato, el toluilendiisocianato-2,4, y -2,6, el difenilmetan-4,4'-diisocianato, el naftilendiisocianato-1,5, el 3,3'-dicloro-4,4'-bisfenilendiisocianato, el hexametilendiisocianato y el trifenilmetan-4,4'-4''-trisisocianato.
- 10.

Para lograr las propiedades mejoradas en las aplicaciones de laca y películas de laca obtenidas de los preparados de laca es conveniente hacer reaccionar como mínimo unos 2 g de isocianatos por cada 100 g de resina alquídica. Si la reacción con los isocianatos se efectúa en presencia de disolventes se recomienda emplear como disolvente, por ejemplo, la dimetilformamida, la acetona y los ciclohexanos.

15.

Para el empleo de las nuevas alquídicas como sustancia sólida en preparados de laca acuosa se neutralizan, en forma en sí conocida, bajo formación de sal los grupos carboxilo libres de las resinas con una amina, por ejemplo, etilamina, dietil- y trietilamina y trimetilamina, o con un aminoalcohol, por ejemplo, mono- di- o trietanolemina o dimetiletanolemina, en caso de empleando simultáneamente una cantidad reducida de disolventes orgánicos que mejore la dilución en agua de las sales y la viscosidad y el corrimiento de las laca acuosa, tales como etilenglicolmonometil-, -etil- y -butiléter, alcoholes, ésteres, cetonas, alcoholes cetó-

20.

25.

30.



- nicos o éteres inferiores. El grado de neutralización adecuado depende ampliamente del grado de la hidrofiliis de las resinas alquídicas y de la ulterior elaboración prevista de los preparados de laca acuosos. En las resinas alquídicas con índices de sáidez superiores a aproximadamente 50 es en caso dado suficiente un grado de neutralización de solo aproximadamente un 90 %. En algunos casos puede ser ventajoso neutralizar en parte con hidróxidos alcalinos y en parte con aminas.
- 5.
10. Les sales alquídicas se amasan entonces convenientemente con poca agua, en caso dado bajo edición de materiales de carga, pigmentos y similares, en un molino de cilindros o en un molino de bolas, hasta formar una pasta, a partir de la cual se preparan los preparados de laca listos para uso diluyendo con ulterior cantidad de agua y en caso dado bajo edición de ulterior sal de resina alquídica, secantes, agentes de corrimiento, desespumantes y ulteriores editivos usuales.
- 15.
20. Estos se pueden aplicar sobre las bases a lacer según los procedimientos usuales, por ejemplo, por pulverización, inmersión, riego y aplicación a brocha, pero también electroforéticamente.
25. Después de la evaporación del agua y las reducidas cantidades de disolvente en caso dado agregado, secan las capas en breve tiempo al aire y las películas de laca secas endurecen bien en su totalidad después de algunas horas.
30. Si bien la especial ventaja de las nuevas resinas alquídicas se destaca totalmente en su aplicación



como preparados de laca secadores al aire no esté exclusiva la combinación de las resinas con amino- o fenoplásticos y con ello su aplicación como lacas de recocado.

5. Les partes indicadas en los ejemplos siguientes son partes en peso.

EJEMPLO

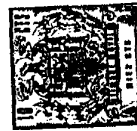
10. 1280 partes de pentacritita, 3130 partes de ácido gresol de aceite de linaza y 487 partes de anhídrido ftálico se esterifican a 220°C en una atmósfera de nitrógeno hasta el índice de acidez 2 y la viscosidad 14" (medida en una solución al 60 % en peso en dimetilformamida según DIN 53 211).

15. A 3940 partes de esta resina se agregan 664 partes de anhídrido ftálico y se hace reaccionar a 150°C hasta que se haya formado una resina de índice de acidez 49.

La viscosidad, medida al 70% en peso en dimetilformamida, asciende entonces a 28".

20. A 882,8 partes de una solución al 70 % de la resina en dimetilformamida se agregan a 50°C 69,6 partes de una mezcla de toluilendiisocianato-2,6 y -2,6 con un contenido de un 65 % de 2,4-isómeros. Se obtiene una resina uretanalquídica de índice de acidez 44.

25. La solución de reacción se diluye con etilenglicolmonobutiléter a un 62 % en peso, se neutraliza con amoniaco (al 33 %) y con agua se ajusta a un contenido de materia sólida de un 55 % en peso. Una prueba diluida a un 30 % con agua tiene un pH de 8 medido en papel pH.
- 30.



- 11 - 378222

5. 30 partes de esta solución se mezclan con 25 partes de agua y tanto de una solución de naftenatos de metal en xileno como secantes de manera que por 100 partes de resinas corresponden 0,02 partes de cobalto, 0,02 partes de manganeso y 0,293 partes de plomo.

El tiempo de secado de un barnizado preparado con esta laca esciende a temperatura ambiente a 4½ horas. Después de 24 horas se ha secado totalmente un barnizado con un grosor de capa de unos 45 μ .

10. ENSAYO COMPARATIVO.

Si el toluilendiisocianato se sustituye por una cantidad equimolar de anhídrido ftálico, donde para lograr una reacción total se efectúe una esterificación a una temperatura de 70 - 80°C, tal y como no es suficiente para la adición de isocianato, y después a 140°C, finalmente a 180°, entonces se obtiene una resina ftálica, libre de grupos uretano, de índice de acidez 42.

El producto comparativo se elabora al igual que en el ejemplo a una laca acuosa.

20. Los barnizados con esta laca solo han secado bajo las mismas condiciones de secado después de unas 7½ horas y después de 24 horas siguen sin estar totalmente secos.

- NOTA -

25. Describa suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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
- 30.

378222 - 12 -



5. solicitud de Patente presentada en Alemania con el número y fecha siguiente: P 19 17 162.1 de 3 de abril de 1.969, accogiéndose 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 una Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE RESINAS ALQUÍDICAS; caracterizándose por lo siguiente:

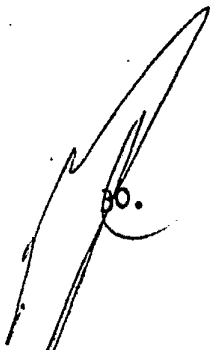
10. 1ª.- Procedimiento para la obtención de resinas alquídicas, conteniendo grupos uretano modificados con restos de ácidos grasos secadores y en caso dado grupos amida, con índices de acidez de unos 30 a unos 70 e índices de hidroxilo de 20 a aproximadamente 120, caracterizado porque las resinas alquídicas modificadas con

15. restos de ácidos grasos secadores, conteniendo grupos carboxilo, se hacen reaccionar con mono- y/o poliisocianatos.

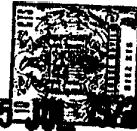
20. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las resinas alquídicas modificadas con restos de ácidos grasos secadores, conteniendo grupos hidroxilo libres, se reaccionan primeramente con mono- y/o poliisocianatos y después, en una reacción subsiguiente con anhídridos de ácidos dicarboxílicos se transforman en ésteres parciales.

25. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las resinas alquídicas modificadas con restos de ácidos grasos secadores, conteniendo grupos hidroxilo libres, se transforman con anhídridos de ácido carboxílico en ésteres parciales conteniendo grupos carboxilo e hidroxilo libres y a continuación se efectúan

30.



378222



- 13 -

15 JUL 1972

túa la reacción con los mono- y/o poliisocianatos.

5. 4*.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en lugar de resinas alquídicas modificadas con restos de ácido graso secador se hacen reaccionar ésteres de ácido graso que contienen grupos hidroxilo libres de polialcoholes con isocianatos y anhídridos de ácido dicarboxílico.

10. 5*.- Procedimiento para la obtención de resinas alquídicas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 15 JUL 1972

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

L. GOMEZ ACEBO Y MOUET
P. R. Elmadec la Ganta Compañía