

389876

389876

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>CO8</u>
SUBCLASE <u>G</u>

PATENTE DE INVENCION

Lo A 12 970-Sp

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE
PRODUCTOS POLIMEROS



Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad
alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Re-
pública Federal Alemana.

El objeto de la presente invención son
adhesivos para lacas acuosas que se pueden aplicar
de forma usual, especialmente según el procedimien-
to de lacado por electro-inmersión.

5. Otro objeto de la invención es un proce-

389876



dimiento para la obtención de tales adhesivos.

Para la obtención de lacas de electro-inmersión ya se han empleado soluciones acuosas de poliésteres naturales neutralizados con compuestos básicos, con índices de acidez superiores a 35 (Ind.Eng.Chem. 1934, 26, 882). Tales poliésteres son los productos de goma laca de origen natural con índices de acidez de aproximadamente 35 a 70. Una desventaja de los poliésteres naturales en su composición fuertemente variable según el lugar de su procedencia (H. Kittel, Farben- u. Lack-Kunststoff-Lexikon, 1952 pág. 661, párrafo 1º) Tales los productos naturales son por lo tanto poco adecuados para la obtención de lacas industriales de alta calidad.

Por esta razón se ha intentado sustituir las resinas de ácido policarboxílico naturales por resinas de ácido policarboxílico sintéticas (patente británica 972 169, patente US 3 230 162, DAS 1 546 943). Estas resinas sintéticas de ácido policarboxílico son los aceites de maleinato, los aceites de estírol-maleinato, los ácidos grasos de maleinato, las resinas de maleinato, las resinas alquídicas, los copolímeros de butadieno-diisobutileno maleinizados, las vinil- y acril resinas. Sin embargo ulteriormente fué necesario mejorar la estabilidad a la corrosión y la dureza de estas resinas de ácido policarboxílico mediante adición de resinas de fenol, úrea y melamina (DAS 1 546 943, columna 3, línea 58). Mientras tanto se ha dado a conocer que tales aditivos no se separan en su totalidad y por lo tanto resultan revestimientos de composición heterogénea (Farbe u. Lack, 70, 823, (1964)).



Las resinas muestran además frecuentemente una estabilidad insuficiente a la hidrólisis (patente británica 1 102 652, pág. 1, líneas 23 - 29).

- Para eliminar estas deficiencias se ha intentado la sintetización de nuevas resinas de ácido policarboxílico. Entre estas se encuentran los productos de adición de anhídrido maléico con aceites de polibutadieno, que reaccionan con agua a ácidos policarboxílicos y en forma de sus sales amónicas son hidrosolubles (DAS 1 219 684, patente británica 1 102 652). Tales materias primas ofrecen ciertas ventajas ya que no son saponificables. Tienen sin embargo el defecto de que las películas de laca no endurecen suficientemente. Además, los productos son demasiado viscosos y presentan una coloración muy oscura (DAS 1 920 496, pág. 1, línea 5 desde abajo, pág. 2 línea 4 desde abajo). Estas desventajas se pueden suprimir adicionando en lugar de anhídrido maléico ácidos grasos insaturados a los aceites de polibutadieno (DAS 1 920 496). En este caso se presentan problemas técnicos de difícil solución ya que solo se adiciona una parte de los ácidos grasos que provienen de los aceites naturales y el resto se ha de separar por destilación de la fusión de resina, en vacío o con vapor de agua a elevadas temperaturas. También se ha intentado adicionar aceites grasos insaturados y anhídrido maléico a polibutadienos. Como con las cantidades necesarias de anhídrido maléico solo se formaban productos gelificados, inservibles, se hubo de volver consecuentemente al ácido fumárico de acceso considerablemente más difícil.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



389876

- El objeto de la presente invención son compues-
tos polímeros por un 10 a un 70 % en peso de un éster
de ácido graso insaturado, de un 5 a un 20 % en peso
de anhídrido maléico y de un 85 a un 10 % en peso de
5. un aceite de polibutadieno con una viscosidad de 3 a
100 Poises a 20°C. Estos productos, después de la hidró-
lisis de los anillos de anhídrido maléico y ulterior
formación de sal, por ejemplo, con aminas, son mate-
rias primas para lacas dispersables en agua.
10. Para mejorar las propiedades técnicas de la
laca, estos productos pueden contener además ulteriores
comonómeros etilénicamente insaturados copolimerizados.
La cantidad de estos comonómeros modificados se encuen-
tra entre un 5 y un 40 % en peso, referido a la canti-
dad total de éster de ácido graso insaturado, anhídrido
15. maléico y aceite de polibutadieno.
- Materias primas de lacas especialmente prefe-
rentes se componen de un 20 a un 60 % en peso de éster
de ácido graso insaturado, de un 5 a un 15 % en peso
20. de anhídrido maléico y de un 25 a un 75 % en peso de
aceite de polibutadieno en forma polimerizada. La can-
tidad preferente en monómero modificado se encuentra
entre un 5 y un 15 % en peso, referido a la cantidad
total de los demás monómeros.
25. Los adhesivos de la invención proporcionan
revestimientos que, al revés que las materias primas
hasta ahora conocidas, poseen una protección contra la
corrosión superior, muy buena dureza y muy buena elasti-
cidad permanente. Para los revestimientos según el pro-
cedimiento de lacado por electro-inmersión son especial-
- 30.



mente adecuadas las dispersiones acuosas que, al revés que las soluciones acuosas claras conocidas y las dispersiones de resina sintética anteriormente empleadas, asimismo turbias (DAS 1 546 943, columna 1, línea 27)

- 5. muestran una estabilidad excelente y, también bajo tensiones extremadamente altas de 300 y 400 Voltios, dan aún precipitaciones lisas, densas y de firme adhesión. Las lacas claras acuosas, a base de los polímeros de la presente invención, son menos adecuadas para el procedimiento de lacado por electro-inmersión. Estas contienen un porcentaje muy elevado de disolventes orgánicos o de compuestos básicos, con lo cual se pierden claramente las condiciones de precipitación óptimas. Tales soluciones son especialmente adecuadas para la obtención de lacas acuosas que se aplican por brocha, pulverización, inundación, inmersión o riego.
- 10.
- 15.

Aceites de polibutadieno adecuados para la obtención de los adhesivos de la presente invención son aquellos con viscosidades de 3 a 100 Poises, preferentemente 3 a 30 Poises, a 20°C. Los aceites de polibutadieno deberán tener preferentemente un índice de yodo comprendido entre 300 y 500. Por aceite de polibutadieno en el sentido de la presente invención se entienden los polibutadienos con enlaces dobles cis y trans en posición central, así como con enlaces dobles vinílicos.

- 20.
 - 25.
 - 30.
- Esteres de ácido graso insaturados son preferentemente los ésteres de ácidos grasos insaturados superiores y alcoholes alifáticos. Tienen especial preferencia los alcoholes alifáticos bi- o poli-valentes.



- Ejemplos de alcoholes adecuados son el metanol, etilenglicol, propanodiol, butanodiol, glicerina, perhidrobisfenol, trimetilolpropano y pentaeritrita. Por lo general se emplean como ésteres de ácido graso insaturados
5. los aceites insaturados en su composición natural; como ejemplos pueden mencionarse los aceites de soja, el aceite de linaza, el aceite de ricino, el aceite de cacahuate, el aceite de talol y otros aceites vegetales. Pero también se pueden emplear los ácidos grasos insaturados, en que se basan estos aceites, en forma de sus ésteres con los alcoholes mencionados.
- 10.

- Monómeros etilénicamente insaturados adecuados para la modificación de las materias primas de las lacas son, por ejemplo, estireno, alquilestirenos, tales como α -metilestireno y el viniltolueno, el acrilonitrilo, los alquilacrilatos, preferentemente aquellos con 1 a 6 átomos de carbono, los metacrilatos de alquilo, preferentemente aquellos con 1 a 6 átomos de carbono, la acrilamida y la metacrilamida.
- 15.

- El procedimiento para la obtención de las materias primas de las lacas según la presente invención se caracteriza porque se hacen reaccionar ésteres de ácido graso insaturados, aceite de polibutadieno de baja viscosidad y anhídrido maleíco a temperaturas de 180 a 270°C en ausencia de humedad. En este procedimiento
- 20.

- se pueden emplear inhibidores de la polimerización, tales como hidroquinona, terc.-amilhidroquinona, difenilamina, cobre o sales cúpricas, por ejemplo, naftenato de cobre. La presencia de tales inhibidores, sin embargo, no es imprescindible para el procedimiento. Todos los
- 25.
- 30.

3898763



componentes de la materia prima de la laca pueden hacerse reaccionar entre sí en una sola etapa. Pero también es posible adicionar primeramente el éster de ácido graso insaturado al aceite de polibutadieno. Esta reacción se efectúa preferentemente entre 180 y 270°C. A continuación se adiciona en este caso anhídrido maléico, preferentemente entre 180 y 240°C.

5.

Por otra parte también se puede adicionar primeramente el anhídrido maléico al aceite de polibutadieno y después reaccionar con el éster de ácido graso insaturado. La ulterior modificación, a efectuar en caso dado con los monómeros etilénicamente insaturados, se realiza por regla general como segunda etapa de reacción a continuación de la obtención, propiamente dicha del adhesivo. Para ello se pueden reaccionar los adhesivos a temperaturas comprendidas entre unos 100 y 220°C con el monómero ulterior. También esta reacción se puede efectuar en presencia de inhibidores.

10.

15.

20.

25.

30.

Para obtener resultados óptimos, al emplear como adhesivo de laca de electro-inmersión, debiera seleccionarse el contenido en anhídrido maléico del polímero de manera que, después de una disociación previa de los grupos anhídrido con agua, resulten índices de acidez entre unos 50 y 120. Productos con índice de acidez más bajo no son, frecuentemente, ya suficientemente dispersables en agua, mientras que las resinas con índices de acidez superior a 120 no siempre dan revestimientos impecables. La neutralización del adhesivo se efectúa preferentemente con aminas. Aminas adecuadas son, por ejemplo, las soluciones acuosas de dimetil- y trimeti-

389876



lamina, así como etil-, dietil- y trietilamina, propil- y butilamina, etanol-, di- y trietanolamina, así como N-metil- y N,N-dimetiletanolamina. Pero también se pueden emplear amoniaco y alcalis.

5. En la zona de índice de acidez indicada deberá encontrarse, para lograr revestimientos especialmente densos y para lograr un buen agarre, el grado de neutralización entre un 70 y un 100 %.

10. La selección del componente oleinoso y su proporción adecuada en polímero depende de la finalidad de empleo deseada. Para revestimientos especialmente duros y extremadamente resistentes a la corrosión se recomienda una proporción de aceite en el polímero de un 20 a un 30 %; Revestimientos especialmente elásticos y simultáneamente también muy duros, e igual de resistentes a la corrosión, se obtienen con proporciones de aceite de un 40 a un 60 %. Contenidos superiores en aceite reducen las buenas propiedades de protección contra la corrosión de los adhesivos.
- 15.

20. La modificación ulterior con compuestos de vinilo aromáticos permiten un aumento ulterior de la dureza y de la resistencia al arañado, sin que por ello se reduzca la elasticidad permanente.

25. Las dispersiones acuosas de laca se pueden preparar empleando simultáneamente disolventes solubles y/o no solubles en agua, tales como, por ejemplo, metanol, etanol, propanol, isopropanol, etilenglicolmonometil-, etil-, isopropil- y -butiléter, dietilenglicol, mono- y diéter del dietilenglicol, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, dioxano, metiletilcetona, ciclohexanona, ben-
- 30.



389876

5. cina y xileno. Al emplear disolventes alcohólicos se pueden formar en parte semiésteres. Si se quieren disolver los polímeros sin reducir el índice de acidez, es conveniente transformar los anhídridos con agua, en caso dado en presencia de catalizadores básicos, en grupos carboxilo.

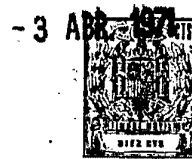
10. La cantidad de disolvente en las lacas acuosas puede ser de diferente magnitud. Las lacas acuosas para el procedimiento de electro-inmersión deberán contener, sin embargo, solo reducidas cantidades de disolvente. Dan entonces revestimientos especialmente densos y de firme adherencia, mientras que las lacas acuosas frecuentemente claras suministran con cantidades mayores de disolventes orgánicos, ya con tensiones bajas, revestimientos gruesos heterogeneos.

20. Las dispersiones de laca acuosas pigmentadas pueden contener todos los pigmentos, materiales de carga y agentes auxiliares de lacas usuales. Las lacas acuosas para los procedimientos de lacado convencionales pueden contener adicionalmente resinas de fenol, de úrea y de melamina solubles en agua.

25. Las lacas de electro-inmersión acuosas deberán tener un contenido en materia sólida de un 5 a un 25 %, preferentemente de un 10 a un 20 %.

30. Los revestimientos de los preparados de laca acuosos secan ya a temperatura ambiente. Entre 30 a 60 minutos, entre unos 150 y 200° se forman películas de laca especialmente bien adheridas, estables al agua con una estabilidad extraordinariamente elevada a la corrosión.

**POOR
QUALITY**



Ejemplo 1

389876

- 3040 g de aceite de polibutadieno con una viscosidad de 8,3 Poises/20°C y un índice de yodo de 370 y 1168 g de aceite de soja se calientan juntos en una atmósfera de nitrógeno a 260°C hasta que una muestra del producto de reacción en solución al 70 % en xileno tenga en la copa de salida según DIN 53 211 un tiempo de salida de 50 segundos. Después se calientan 3367 g del producto de reacción y 374 g de anhídrido maléico en una atmósfera de nitrógeno juntos a 180°C y se agita a esta temperatura hasta que una muestra en solución al 50 % en xileno, tenga un tiempo de salida de 55 segundos, en la copa de salida, según DIN 53 211. El polímero tiene después de la disociación de los anillos anhídridos un índice de acidez de 73.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Se mezclan 2500 g del polímero a 95° con una mezcla de 300 g de etilenglicolmonobutiléter, 12,5 g de trietilamina y 62,5 g de agua destilada y se sigue agitando durante 30 minutos a esta temperatura. Después de agregar otros 450 g de etilenglicolmonobutiléter y 137,5 g de trietilamina se ajusta con agua destilada a una solución al 70 % de polímero. Una dispersión turbia, acuosa al 10 % de esta solución de polímero tiene un pH de 8,35, medido con el electrodo de vidrio a 20°C.
- Se prepara una pasta de laca a partir de 478 g de la solución de resina al 70 % obtenida, 12 g de hollín neutro (Raven 40 [®], Firma Columbia Carbón Cor.) y 54,8 g de pigmento de silicato de aluminio (ASP 100 [®], Firma Mineral and Chemical Corp. of América). Se diluyen 405,6 g de esta pasta con 2594,4 g de agua destilada.



- Este preparado de laca se vierte en un recipiente de 10 cm de anchura, 16,5 cm de longitud y 22 cm de altura de acero inoxidable que está dotado de un agitador de vidrio. A una temperatura del baño de 30°C y una
5. tensión constante de 270 Voltios se recubre una chapa de acero fosfatado, conectado como ánodo, de 10,5 cm de anchura, 13,5 cm de longitud y 0,5 cm de grosor (UST 1405 m, tratada según el procedimiento anticorrosivo Bon-
10. der 125, Firma Metallgesellschaft, Frankfurt), durante 2 minutos bajo agitación con lo que se forma un revestimiento insoluble en agua que entonces se recuece durante 30 minutos a 170°C. La película de laca terminada tiene un grosor de capa de 25 μ.

Ejemplo 2.

15. Se calientan 2850 g de aceite de polibutadieno con una viscosidad de 8,3 Poises/20°C y un índice de yodo de 370 y 1297 g de aceite de soja en una atmósfera de nitrógeno a 260°C hasta que una muestra del producto de reacción en solución al 70 % en xileno tenga un
20. tiempo de salida de 50 segundos en la copa de salida según DIN 53 211. Después se calientan 3497 g del producto de reacción, 4,43 g de naftenato de cobre (con un contenido de un 10 % de cobre) y 438 g de anhídrido maléico
25. juntos en una atmósfera de nitrógeno a 180°C y se agita a esta temperatura hasta que una muestra en solución al 70 % en xileno tenga un tiempo de salida de 111 segundos en la copa de salida según DIN 53 211. El índice de acidez asciende entonces, después de la disociación de anillos . . anhídridos a 92. A 3461 g del producto de reac-
30. ción se gotean bajo agitación a 140°C en el plazo de 90

3898763



5. minutos 385 g de estireno. Después se agita a 140°C hasta que una solución al 50 % en xileno del polímero tenga un tiempo de salida de 55 segundos en la copa de salida según DIN 53 211. El polímero tiene entonces, después de la disociación de los anillos anhidridos, un índice de acidez de 75 y un contenido en materia sólida de un 96,5 %.

10. 2588 g del polímero se mezclan a 95°C con una mezcla de 300 g de etilenglicolmonobutiléter, 12,5 g de trietilamina y 62,5 g de agua destilada y se agita durante 30 minutos a esta temperatura. Después de agregar otros 450 g de etilenglicolmonobutiléter y 219 g de trietilamina se ajusta con agua destilada a una solución al 70 % de polímero. Una dispersión turbia acuosa al 15. 10 % de esta solución de polímero tiene un pH de 8,25, medido en el electrodo de vidrio a 20°C.

A partir de la solución de resina al 70 % se prepara según el ejemplo 1 una laca acuosa pigmentada. La laca suministra a 90 voltios sobre chapa de acero fosfatada (calidad como en el ejemplo 1) un revestimiento que después de recocer durante 30 minutos a 170°C tiene un grosor de capa de 25 µ.

Ensayo comparativo A

25. Se calientan 3800 g de aceite de polibutadieno con una viscosidad de 8,3 Poises/20°C y un índice de yodo de 370, 7 g de naftenato de cobre (conteniendo un 10 % de cobre) y 422 g de anhídrido maléico a 240°C y se mantienen a esta temperatura hasta que una muestra de la resina, en solución al 50 % en xileno tenga un 30. tiempo de salida de 55 segundos, en la copa de salida

389876

- 3 AB



- según DIN 53 211. El índice de acidez asciende, después de la disociación de los anillos anhídridos a 70. Según el ejemplo 1 se mezclan 2500 g de resina a 95°C con una mezcla de 300 g de etilenglicolmonobutiléter, 12,5 g de trietilamina y 62,5 g de agua destilada y se agita durante 30 minutos a esta temperatura. Después de agregar 450 g de etilenglicolmonobutiléter y 104 g de trietilamina se prepara con agua destilada una solución de resina al 70 %. Una dilución al 10 % de la solución de resina con agua destilada tiene entonces un pH de 8,1, medido con el electrodo de vidrio a 20°C. De la solución al 70 % de la resina se prepara según el ejemplo 1 una laca acuosa pigmentada. La laca comparativa suministra a 100 voltios sobre chapa de acero fosfatada (calidad como en el ejemplo 1) un revestimiento que después de recocer durante 30 minutos a 170°C tiene un grosor de capa de 25 μ .

Ensayo comparativo B

- Se prepara una laca a partir de 413,4 g de solución al 55 %, neutralizada, de glicoléter/agua de una resina alquídica de ricino, diluible con agua, (que suministra al revés que los polímeros de la presente invención soluciones de laca acuosas claras) con un contenido en aceite de un 40 % y un contenido en anhídrido de ácido ftálico de un 29 % y un índice de acidez de 45, 23,7 g de resina de hexametoximetilmelamina (al 95 %) (Maprenal WL [®], Cassella Farbwerke), 9 g de hollín (calidad como en el ejemplo 1), 41,1 g de pigmento de silicato de aluminio (calidad como en el ejemplo 1) y 2512,8 g de agua destilada. Esta laca tiene un pH de 7.



- 3 ABR. 1971

5. medido con el electrodo de vidrio a 20°C. A una temperatura de 30°C y una tensión constante de 50 Voltios se recubre una chapa de acero fosfatado (calidad como en el ejemplo 1) durante 2 minutos. El revestimiento se recuece durante 30 minutos a 170°C y tiene entonces un grosor de capa de 25 μ .

10. Las ventajas del adhesivo de la presente invención se describen en las tablas siguientes. La tabla I con los ejemplos 1, 2 y el ensayo comparativo A muestra que las películas de los nuevos adhesivos, con igual o mejor elasticidad permanente, son claramente más duras que las películas de los conocidos aceites de polibutadieno maleinizados

Tabla I

	Grosor de la película μ	Dureza al arañado según Clemen g	Dureza de péndulo seg. König después de 72 horas. Envejecimiento a 70°C (seg)	Profundización seg. Erichsen después de 72 horas. Envejecimiento a 70°C (mm)
Ejemplo 1	25	120	134	4,7
Ejemplo 2	25	140	134	3,3
Ensayo Comparativo A	25	80	81	3,1

En la tabla II se han reunido los ejemplos 1, 2 y el ensayo comparativo B. El resultado del ensayo de pulverización de sal muestra la elevada resistencia a la corrosión de las películas con los adhesivos

389876



de la presente invención

T a b l a II

	Grosor de película/ μ	Ensayo de pulverización de sal seg. DIN 50 021
Ejemplo 1	25	después de 240 horas: sin efectos
Ejemplo 2	25	después de 240 horas: sin efectos
Ensayo comparativo B	25	después de 96 horas: lleno de ampollas o burbujas

La mejor estabilidad al almacenamiento de las lacas acuosas turbias de los nuevos adhesivos, en comparación con las soluciones de resina sintética acuosas, conocidas, se aprecia en la tabla III. Para determinar la estabilidad al almacenamiento se preparan a partir de la solución neutralizada al 70 % de polímeros del ejemplo 2 así como de una mezcla de 158,1 g de solución, neutralizada, al 55 % de glicoléter/agua de una resina alquídica de ricino (Ensayo comparativo B) y 13,7 g de resina de hexametoximetilmelamina (al 95 %) (calidad como en el ensayo comparativo B) mediante adición de agua destilada lacas acuosas al 10 % y se almacenan en botellas de cristal cerradas a 60°C.



T a b l a III

Almacenamiento de lacas acuosas al 10 % a 60°C.

	Aspecto de las lacas acuosas al comenzar el almacenamiento	Extinción ¹⁾ de las lacas acuosas grosor de capa 0,5 cm	Aspecto de las lacas acuosas después de 7 días
Ejemplo 2	Dispersión turbia	1,50	invariable
Ensayo con parativo E	Solución clara	0,01	Resina precipitada

¹⁾Electrofotómetro Leifo-E, lámpara incandescente y filtro 530 nm
Extinción de H₂O=0

N O T A

Descrita 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 solicitud de patente presentada en Alemania con el Nº P 20 16 223.6 de 4 de abril de 1970, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE PRODUCTOS POLIMEROS; caracterizándose por lo siguiente:

1.-Procedimiento para la obtención de productos polímeros, caracterizado porque se hacen reaccionar bajo una atmósfera inerte a temperaturas entre 180 y

ME



270°C de un 10 a un 70 % en peso de un éster de ácido graso insaturado, con un 5 a un 20 % en peso de anhídrido maléico y con un 85 a un 10 % en peso de aceite de polibutadieno con una viscosidad de 3 a 100 Poises a 20°C.

5.

2.-Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque a continuación se efectúa una reacción adicional con un monómero etilénicamente insaturado en cantidades de un 5 a un 40 %, referido a la cantidad total de éster de ácido graso insaturado, anhídrido maléico y aceite de polibutadieno a temperaturas de 100 a 220°C.

10.

3.-Procedimiento para la obtención de productos polímeros, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15.

Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

3 ABR. 1971

FABRIKEN BAYER

AGTIENGESELLSCHAFT.

20.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
Firmado: F. Hernández Ruiz

M E