

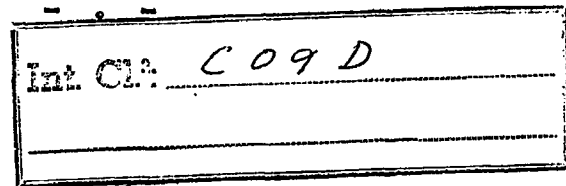
408117

408117



P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES PARA PINTURAS Y BARNICES", a favor de la firma italiana SOCIETA' ITALIANA RESINE S.I.R. S.p.A., residente en 33, Via Grazioli, MILAN (Italia).

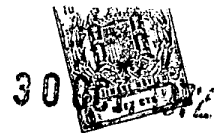


MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a una composición perfeccionada que comprende una resina alquídica modificada apropiada para barnices y pinturas.

Más particularmente, la invención se refiere a perfeccionamientos relativos a aquellas composiciones para barnices y pinturas que comprenden una resina alquídica modificada con monómeros acrílicos, y una o más sales metálicas de ácidos orgánicos en calidad de secantes.

El término resina alquídica se entiende que de-



nota los productos de condensación entre alcoholes polihi-droxílicos, ácidos policarboxílicos y alcoholes secantes.

5. El término resina alquídica modificada se asocia con las modificaciones realizadas a la resina alquídica arriba mencionada por reacción con agentes químicos diferentes de los especificados y en general con monómeros acrílicos.

10. Además es conocido que en la industria, el término barniz se entiende que significa un producto de una naturaleza resinosa natural o sintética capaz de formar películas cuando se seca por medio de uno o más secantes, posiblemente en presencia de un diluyente. Si a tal composición se adiciona un pigmento, se obtiene una pintura.

15. Recientemente, se han utilizado ampliamente composiciones basadas en resinas alquídicas modificadas con monómeros acrílicos en el sector de barnices y pinturas por la velocidad con que se secan en el aire, la naturaleza económica del vehículo y las características mecánicas y físico-químicas satisfactorias de la película obtenida.

20. Tales composiciones contienen en general uno o más jabones metálicos como secantes, tal como jabones metálicos que están constituidos por sales de metales alcalinotérreos o de metales pesados con ácidos carboxílicos monobásicos, que contienen de 7 a 22 átomos de carbono en la molécula.

25. El jabón metálico más utilizado para el propósito es el naftenato de cobalto, tanto a causa de que el cobalto es altamente activo en calidad de secante como debido a que las sales de ácido naftánico son muy estables.

30. La sal de cobalto se utiliza normalmente en combinación con sales de otros metales, particularmente plomo.



El cobalto posee efectivamente la propiedad de favorecer el secado superficial mientras que el plomo favorece el secado en profundidad.

5. Asimismo es posible utilizar para el propósito una sal de manganeso tal como por ejemplo naftenato de manganeso, que permite obtener películas duras y resistentes. Los barnices y las pinturas basados en resinas alquídicas modificadas con monómeros acrílicos, que contienen una sal de cobalto como un secante, no son sin embargo completamente satisfactorias, ante todo debido al matiz verdoso que asume la pintura y el barniz durante el proceso de secado.

10. Tal matiz, en el caso de barnices, es tanto más evidente cuanto más clara es la superficie a la que se aplica el barniz, como en el caso de maderas planas del tipo arce, álamo, u otros tipos.

15. En el caso de pinturas, se tendrá la mayor variación de color cuanto más claro es el mismo color.

Si la composición incluye asimismo una sal de plomo, este fenómeno indeseado es aún más acentuado.

20. Con objeto de evitar las desventajas descritas, pueden utilizarse otros jabones, como por ejemplo los de calcio, cinc, cerio o circonio, pero en estos casos se tendrían estas desventajas debidas a las bajas velocidades de secado y al hecho de ser incompleto el propio secado.

25. Ahora se ha encontrado que es posible evitar las desventajas de la técnica prévia relativa a aquellas composiciones para barnices y pinturas basadas en resinas alquídicas modificadas con monómeros acrílicos, que contienen en calidad de secante una sal de cobalto de un ácido orgánico,
30. sólo o en combinación con sales de ácidos orgánicos con otros

408117

- 4 -



metales.

5. La presente invención se basa esencialmente en el descubrimiento de que las citadas composiciones no exhiben fenómenos indeseados de color al secar, o por lo menos tales fenómenos se reducen grandemente, cuando se realiza el secado en presencia de cantidades medidas de por lo menos una substancia que tiene características reductoras y particularmente ácido oxálico.

10. Por consiguiente, las composiciones para barnices y pinturas de la presente invención comprenden: una resina alquídica modificada con monómeros acrílicos, una sal de cobalto de un ácido orgánico, posiblemente en combinación con una sal de plomo o de manganeso, y ácido oxálico, estando presente éste, mencionado últimamente, en cantidades de
15. 0,025 a 0,1 partes en peso por cada 100 partes en peso de la resina actual.

20. En efecto se ha encontrado que dentro de tal zona de concentración de ácido oxálico, se alcanzan los mejores resultados relativos a la ausencia de color en los productos endurecidos, mientras que no existe efecto negativo en el progreso del secado.

25. Las resinas alquídicas que son útiles para el propósito de la presente invención, son aquellas conocidas normalmente en la técnica y que se preparan por reacción entre ácidos policarboxílicos o sus anhídridos, alcoholes polihidroxílicos y aceites secantes.

30. Los ácidos policarboxílicos utilizados normalmente son los ácidos isoftálico, adípico y aceláico, y los anhídridos tales como los de los ácidos maléico o ftálico. Los alcoholes polihidroxílicos utilizados se eligen normalmen-



te del grupo que consta de glicerol, pentaeritritol, trimetilolpropano y sorbitol.

En calidad de aceites secantes, es posible utilizar aceite de soja y los aceites de linaza, ricino dehidratado, semilla de algodón y de coco.

La preparación de la resina alquídica se realiza normalmente con relaciones molares de ácido policarboxílico a alcohol polihidroxílico de 0,7:1 a 0,9:1, mientras que el aceite secante se utiliza en cantidades de 20 a 60% en peso con respecto a la mezcla reaccional.

Además, la condensación se realiza en una atmósfera de gas inerte trabajando a temperaturas que se incrementan hasta aproximadamente de 240 a 250°C, de forma que se obtenga una resina que tiene características dentro de la zona de valores:

índice de acidez	de 5 a 20
viscosidad	de 250 a 900 cps en una solución al 60% de xileno.

La resina alquídica resultante se modifica subsiguientemente con un monómero acrílico, eligiéndose este último de la clase que comprende los ésteres metílico, etílico o butílico del ácido acrílico o metacrílico.

Para este propósito, la resina alquídica se hace reaccionar con una cantidad de monómero acrílico que alcanza de 20 a 100 partes en peso por cada 100 partes en peso de la propia resina.

La reacción se realiza normalmente a temperaturas de 100 a 150°C, en presencia de un diluyente, tal como tolueno xileno, o hidrocarburos aromáticos en general, o mezclas de estos con hidrocarburos alifáticos.



Además, la reacción se cataliza mediante peróxidos o hidroperóxidos, tal como por ejemplo hidroperóxido de cumeno, peróxido dibutílico terciario o peróxido de benzoilo.

5. Tales peróxidos o hidroperóxidos se adicionan normalmente en cantidades de 0,5 a 3,0 partes en peso por 100 partes en peso de monómero acrílico.

10. En el final de la reacción, se eliminan las trazas de monómeros acrílicos no reaccionados y se obtiene una resina alquídica modificada que tiene características dentro de las zonas siguientes:

residuo seco: aproximadamente 50%
viscosidad: de 500 a 3.500 cps a 25°C
índice de acidez: por debajo de 12 aproximadamente
color Gardner: por debajo de 4 aproximadamente.

15. De acuerdo con la presente invención, una sal de cobalto de un ácido orgánico y posiblemente asimismo una sal de plomo o manganeso, en adición al ácido oxálico, se adiciona a la resina alquídica modificada con monómeros acrílicos, diluidos con un disolvente apropiado. Más particularmente,
20. las sales de cobalto utilizadas pueden ser naftenato, octoato o ftalato de cobalto, en cantidades tales que asegurarán una concentración (calculada con metal) de 25 a 150 ppm en la resina alquídica modificada. En el caso de que se utilicen sales de plomo (tal como por ejemplo naftenato, octoato,
25. o ftalato de plomo), la concentración del metal puede ser de hasta 300 ppm. Finalmente, las sales de manganeso (tal como por ejemplo naftenato, octoato o ftalato de manganeso) pueden estar presentes en cantidades tales que asegurarán una concentración (calculada como metal) de hasta 100 ppm.
30. Con objeto de alcanzar los objetos de la presente invención,

408117-7-



es esencial la presencia de ácido oxálico en las composiciones para barnices o pinturas de acuerdo con la presente invención.

5. Como ya se ha indicado previamente, se utilizan cantidades de ácido oxálico de 0,025 a 0,1 partes en peso por cada 100 partes en peso de la resina alquídica modificada con monómeros acrílicos.

10. Para valores por debajo de 0,025 partes en peso, no se obtienen en efecto perfeccionamientos apreciables relativos a la coloración de los productos endurecidos. Además no es conveniente salir de valores superiores a 0,1 partes en peso, en cuanto se tiene inconvenientes, esencialmente debidos al efecto negativo ejercido sobre la velocidad de secado. Puede adicionarse ácido oxálico tal cual a la resina alquídica modificada con monómeros acrílicos o, en la forma preferida, puede adicionarse disuelto en disolvente orgánico, eligiéndose el citado disolvente entre las acetonas, alcoholes, glicoles o éteres. Las pinturas de acuerdo con la presente invención se obtienen de acuerdo con técnicas conocidas, incorporándose pigmento en las composiciones para barnices que contienen la resina alquídica modificada con monómeros acrílicos, uno o más jabones metálicos y ácido oxálico.

15. Por ejemplo, el pigmento puede ser tierra junto con una fracción de la composición para barnices, pasándose el resultado a través de un molino fino apropiado suficiente para alcanzar una dispersión fina.

20. Esta dispersión se homogeniza luego con la porción restante de la composición de barniz, diluida posiblemente con un disolvente, tal como por ejemplo xileno, hasta que se obtiene una mezcla que tiene los valores deseados de viscosi-

25.

30.

408117

- 8 -



dad.

Ejemplo 1 (preparación de resina alquídica)

En un recipiente de vidrio con cuatro cuellos, provisto de agitador, termómetro y un sistema para la inyección de gas inerte, se disponen: aceite de ricino deshidratado, glicerol y anhídrido ftálico en las relaciones molares de 1:1,67:1,5. La temperatura se eleva gradualmente a 160°C en presencia de xileno que se utiliza como un disolvente azeotrópico. Luego la temperatura se eleva por tres horas de 210 a 220°C y se mantiene a esta temperatura hasta que se alcanza una viscosidad igual a 400 cps a 25°C y en una solución de xileno al 60%, con un índice de ácido por debajo de 12.

El resultado se enfría luego y se diluye en xileno hasta que se obtiene residuo seco igual a 60% en peso.

Ejemplo 2 (modificación de resina alquídica)

La resina alquídica obtenida en el ejemplo 1 y el xileno, este último en una cantidad igual a 80 partes en peso por 100 partes en peso de la resina, se introducen en un matraz.

La mezcla se calienta, bajo agitación, a una temperatura de 120 a 130°C, y a través de un embudo separador se suministra metacrilato de metilo que contiene 1,5% en peso de hidropéroxido de cumeno.

Por un período igual a 90 minutos, se adiciona el metacrilato de metilo en una cantidad igual a 60 partes en peso por cada 100 partes en peso de resina alquídica. Luego la temperatura se mantiene a los citados valores hasta que se obtiene una reacción virtualmente completa del monómero acrílico.



De esta forma, resulta una mezcla que tiene un contenido de sólidos igual a aproximadamente 49% y una viscosidad igual a 1100 cps a 25°C.

5. Luego se enfria a 100°C y, mientras se mantiene una presión por debajo de la presión ambiente, se destila una pequeña cantidad de xileno junto con las trazas de monómero acrílico no reaccionado.

A continuación se adiciona xileno fresco y se enfria a temperatura ambiente.

10. Ejemplo 3 Comparativo

15. Por cada 100 partes en peso de resina alquídica modificada con monómero acrílico, obtenido como se ha descrito en el ejemplo 2, se adicionan 0,2 partes en peso de solución de naftenato de cobalto (que contiene 2% en peso de cobalto metálico) y 0,4 partes en peso de solución de naftenato de plomo (que contiene 2% en peso de plomo metálico).

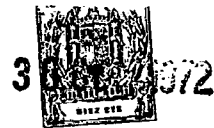
20. Luego se establece una viscosidad de 20" medida en un recipiente Ford número 4 a 20°C, y se adicionan 40 partes en peso de xileno por 100 partes en peso de resina modificada.

25. El barniz resultante se aplica sobre madera de álamo por medio de una pistola rociadora que actúa por aire comprimido. La dureza de la película medida después de 6 horas de ser aplicada, a 25°C, utilizando el método Sward Rocker, fue igual a 19".

La película tenía un matiz verdoso sobre un fondo claro.

Ejemplo 4 Comparativo

30. Se procede como en el ejemplo 3 con la diferencia



de que se adicionan solamente 0,4 partes en peso de solución de naftenato de cobalto (conteniendo 2% en peso de cobalto metálico).

5. La película tenía una dureza igual a 20" y un matiz verdoso sobre fondo claro.

Ejemplo 5

10. El procedimiento es el mismo que en el ejemplo 3, adicionándose 0,4 partes en peso de solución de naftenato de cobalto (conteniendo 2% en peso de cobalto metálico), 0,006 partes en peso de naftenato de manganeso (conteniendo 2% en peso de cobalto metálico) y 0,075 partes en peso de ácido oxálico (en solución de acetona) por 100 partes en peso de resina alquídica modificada.

15. Se obtiene una película incolora con una dureza igual a 23".

Ejemplo 6

20. El procedimiento es el mismo que en el ejemplo 3, adicionándose 0,2 partes en peso de solución de naftenato de cobalto (conteniendo 2% en peso de cobalto metálico), 0,4 partes en peso de solución de naftenato de plomo (conteniendo 2% en peso de plomo metálico), 0,06 partes en peso de naftenato de manganeso (conteniendo 2% en peso de manganeso metálico y 0,075 partes en peso de ácido oxálico (en la forma de solución de acetona) por cada 100 partes en peso de la resina alquídica modificada.

25. Se obtiene una película incolora con una dureza igual a 22".

Ejemplo 7 Comparativo

30. 12 partes en peso de la resina obtenida en el ejemplo 2, 25 partes en peso del pigmento y 25 partes en peso de

408117 - 11 -



- xileno se cargan en un molino de 3 cilindros y se muelen para producir una dispersión fina con un valor de 6 a 7 medida sobre la escala Hegman. Luego la dispersión se mezcla con 55 partes en peso de la resina obtenida en el ejemplo 2.
5. Seguidamente, se adicionan 0,2 partes en peso de solución de naftenato de cobalto (conteniendo 2% en peso de cobalto metálico) y 0,4 partes en peso de solución de naftenato de plomo (conteniendo 2% en peso de plomo metálico) por cada 100 partes en peso de la resina alquídica modificada.
10. La viscosidad se lleva luego a 20", medida en un recipiente Ford número 4 a 20°C, adicionándose 50 partes en peso de xileno por cada 100 partes en peso de la resina alquídica modificada del ejemplo 1. La pintura resultante se aplica a madera de álamo mediante una pistola rociadora por aire comprimido. La dureza de la película se midió después
15. de 6 horas de ser aplicada a 25°C igualada a 20", utilizando el método Sward Rucker. La película apareció con un tinte verde pálido.

Ejemplo 8

20. El procedimiento es el mismo que en el ejemplo 7, pero se adicionan 0,4 partes en peso de solución de naftenato de cobalto (conteniendo 2% en peso de cobalto metálico), 0,006 partes en peso de solución de naftenato de manganeso (conteniendo 2% en peso de manganeso metálico), y 0,075 partes
25. en peso de ácido oxálico (en la forma de solución de acetona) para cada 100 partes en peso de la resina alquídica modificada.

Se obtiene una película incolora con una dureza igual a 22".

30. Ejemplo 9



Adoptando el mismo procedimiento que en el ejemplo 7, se adicionan 0,2 partes en peso de solución de naftenato de cobalto (conteniendo 2% en peso de cobalto metálico), 0,4 partes en peso de solución de naftenato de plomo (conteniendo 2% en peso de plomo metálico), 0,006 partes en peso de solución de naftenato de manganeso (conteniendo 2% en peso de manganeso metálico) y 0,075 partes en peso de ácido oxálico (en la forma de solución de acetona). El resultado es una película incolora con una dureza igual a 23".

10. Ejemplo 10 Comparativo

Se procede como en el ejemplo 7, adicionando 0,4 partes en peso de solución de naftenato de cobalto (conteniendo 2% en peso de cobalto metálico) por cada 100 partes en peso de resina alquídica modificada. El resultado es una película con una dureza de 21", blanca con un matiz verde pálido.

- . -

N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 32953-A/71 del 27 de Diciembre de 1.971.

1.- Procedimiento para la preparación de composiciones para pinturas y barnices, caracterizado por combinarse una resina alquídica modificada con un monómero acrílico una sal de cobalto de un ácido orgánico como un secante, y ácido oxálico en una cantidad de 0,025 a 0,1 partes en peso por cada 100 partes en peso de la resina alquídica.

MM

408117

- 13 -



1. 1972

5. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado en que la sal de cobalto del ácido orgánico se combina en una cantidad tal para asegurar una concentración de cobalto metálico de 25 a 150 ppm con respecto a la resina alquídica modificada.

10. 3.- Procedimiento, según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por combinarse adicionalmente una sal de plomo de un ácido orgánico en una cantidad tal para asegurar una concentración de plomo metálico de hasta 300 ppm con respecto a la resina alquídica modificada.

15. 4.- Procedimiento, según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por combinarse adicionalmente una sal de manganeso de un ácido orgánico en una cantidad tal para asegurar una concentración de manganeso metálico de hasta 100 ppm con respecto a la resina alquídica modificada.

5.- Procedimiento, según cualquier reivindicación precedente, caracterizado en que el cobalto, el plomo y el manganeso están en la forma de naftenato, octoato o ftalato.

20. 6.- Procedimiento para la preparación de composiciones para pinturas y barnices.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 13 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 30 OCT. 1972

p.a.

JAIMÉ ISERN

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO