

409456

PATENTE DE INVENCION

O.Z. 27 843.

A1. 409.456

760101

C O 8 G

63/680

409456



-9

## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE RESINAS ALQUIDICAS.-

Int. Cl.<sup>2</sup>: C O 8 G

*Solicitante:* BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,  
entidad alemana, residente en 6700 Ludwigshafen, Re-  
pública Federal Alemana.-

La presente invención se refiere a un procedimien-  
to para la obtención de resinas alquídicas básicamente modi-  
ficadas y a su empleo como aglutinantes de lacas.

Ya se conoce la obtención de poliésteres básicos  
5. a partir de metil-bis-( $\beta$ -hidroxietil)-amina y ácidos car-

POOR  
QUALITY



boxílicos polivalentes (véase Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie" Tomo 14/2, pág. 24) con lo que se obtienen productos cereos.

5.

Por la patente belga 617.618 es asimismo conocido que a partir de los aminoalcoholes parcialmente esterificados, que se obtienen de ésteres glicídicos de ácidos grasos y aminas primarias, se pueden obtener resinas alquídicas. Las resinas obtenidas según este procedimiento tienen sin embargo la desventaja de que durante la condensación se vuelven muy oscuras.

10.

El cometido de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la obtención de resinas alquídicas básicamente modificadas que, tanto con respecto al procedimiento de obtención, como también con respecto a los productos que con él se obtienen, se diferencia ventajosamente de los procedimientos conocidos y permite el empleo de los productos como aglutinantes para lacas.

15.

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de resinas alquídicas por reacción de

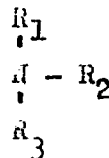
20.

- A) alcoholes polivalentes con
- B) ácidos carboxílicos polivalentes o sus derivados esterificables y

25.

- C) ácidos monocarboxílicos con 8 a 22 átomos de carbono, a temperaturas de 150°C como mínimo, en caso dado en presencia de catalizadores de esterificación usuales, cuyo proceso se caracteriza porque los alcoholes polivalentes contienen como mínimo un compuesto de fórmula general

30.



409456



5. en la que  $R_1$  y  $R_2$  son iguales o diferentes y significan  $-C_2H_4$  OH ó  $-C_3H_6OH$ , y  $R_3$  tiene el mismo significado que  $R_1$ , o es un resto alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, un resto arilo, en caso dado sustituido por alquilo, o un resto aralquilo.

La invención se relaciona además con el empleo de las resinas alquídicas básicamente modificadas obtenidas según la presente invención como agentes aglutinantes de lacas.

10. El procedimiento de la presente invención se caracteriza especialmente porque la condensación de los componentes, en comparación con la obtención usual de resinas alquídicas, se realiza en un tiempo considerablemente más breve y se obtienen productos de color claro que muestran valiosas propiedades, especialmente como agentes aglutinantes de lacas.

15. En relación con los componentes empleados en el procedimiento de la presente invención se ha de decir, en detalle, lo siguiente.

(A) Como alcoholes polivalentes, a emplear según la presente invención, son adecuados los compuestos de fórmula general



25. en la que  $R_1$  y  $R_2$  son iguales o diferentes y significan un resto  $OHC_2H_4$  ó  $OHC_3H_6$  y  $R_3$  tiene el mismo significado que  $R_1$  ó  $R_2$ , o significan un resto alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, un resto arilo, en caso dado sustituido por alquilo, con 6 a 18 átomos de carbono o un resto aralquilo con 7 a 18 átomos de carbono.

30. Compuestos adecuados son, por ejemplo, la metil-,



409456

5. etil-, propil-, butil-, hexil-, 2-etilhexil-, dodecil-, octadecil-bis-( $\beta$ -hidroxietil)- ó -bis-( $\beta$ -hidroxipropil)-amina, la fenil-, metilfenil-, etilfenil-, isopropilfenil-, bencil-bis-( $\beta$ -hidroxietil)- ó -bis-( $\beta$ -hidroxipropil)-amina, la trietanolamina y triisopropanolamina, así como las mezclas de estos compuestos. Son preferentemente adecuadas la metil-bis-( $\beta$ -hidroxietil)-amina y la trietanolamina.
10. Los alcoholes polivalentes a emplear según la presente invención, se pueden sustituir parcialmente por alcoholes bi- o polivalentes libres de nitrógeno o éteralcoholes, tales como, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, hidroxipivalato de neopentilglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trimetiloletano, glicerina, pentaeritrita, etc.
15. Los alcoholes polivalentes, que contienen nitrógeno, a emplear según la presente invención, están contenidos en los alcoholes polivalentes empleados para la obtención de las resinas alquídicas en una cantidad de un 5 a 100, preferentemente un 20 a 60 % en peso, referido a la cantidad total de los alcoholes polivalentes.
20. Como alcoholes polivalentes tienen especial preferencia una mezcla de un 60 % en peso de trietanolamina y un 40 % en peso de neopentilglicol o trimetilolpropano, o una mezcla de los dos compuestos mencionados en último lugar.
25. (B) Como ácidos carboxílicos, polivalentes, o sus derivados esterificables, son adecuados para el procedimiento de la presente invención los ácidos dicarboxílicos saturados y olefinicamente insaturados, alifáticos e hidroaromáticos, así como, en caso dado, aromáticos sustituidos
- 30.

409456



5. por alquilo, y sus derivados esterificables, tales como, por ejemplo, ácido glutárico, ácido succínico, anhídrido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido maléico, anhídrido maléico, ácido fumárico, ácidos grasos dimerizados, ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo, ácido hidroftálico, ácido 3-metilisoftálico así como sus mezclas. Los ácidos dicarboxílicos y sus derivados se pueden sustituir también parcialmente, hasta un 20 % en peso de la cantidad total de los ácidos carboxílicos polivalentes, por ácidos carboxílicos superiores a los bivalentes, tales como, por ejemplo, ácido trimelítico o ácido piromelítico, o por copolímeros que contienen grupos carboxilo, tales como, por ejemplo, copolímeros del ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico o semiéster del ácido maléico.
- 10.
15. Mediante selección de componentes correspondientes, el especialista tiene la posibilidad de influenciar las propiedades de las resinas alquídicas según la presente invención. Así, se pueden obtener, por ejemplo, mediante el empleo simultáneo de los copolímeros arriba mencionados, unas resinas alquídicas muy duras.
- 20.
25. (C) Como ácidos monocarboxílicos con 8 a 22 átomos de carbono, adecuados para el procedimiento de la presente invención entran en consideración tanto los ácidos grasos naturales como también sintéticos, de cadena recta, ramificada, en caso dado una o varias veces olefinicamente insaturados, o llevando ulteriores grupos funcionales, y mezclas de ácidos grasos, o sus mezclas con ácidos de resinas. Son especialmente adecuados, por ejemplo, el ácido graso de coco, el ácido graso ricinólico, el ácido graso ricínico, los áci-
- 30.



409456

409456

dos grasos taloléicos, los ácidos grasos de aceite de soja, el ácido estearico, el ácido laurico, el ácido caprico y el ácido 2-etilhexánico.

5. Para la obtención de las resinas alquídicas básicamente modificadas según la presente invención, se esterifica el componente (A) convenientemente primero con el ácido monocarboxílico (C) hasta que el producto de esterificación haya alcanzado un índice de acidez de 5 a 10. A continuación se condensa el producto de esterificación con el ácido policarboxílico (B) a la resina alquídica. La reacción se efectúa en la zona de temperaturas de 150 a 230°C. Ha demostrado ser especialmente conveniente obtener la resina alquídica a 180°C en un periodo de tiempo de 3 a 4 horas. El índice de acidez de la resina alquídica así obtenida es por lo general inferior a 100 y preferentemente se encuentra en la zona de 10 a 60.

10. Las resinas alquídicas básicas se pueden obtener también condensando directamente el componente (A), el ácido policarboxílico (B) y el ácido monocarboxílico (C), por ejemplo, a 210°C. Las resinas están teñidas de color especialmente claro y la reacción ha terminado ya después de 2 horas.

15. En las resinas alquídicas de constitución comparable, que no contienen ninguna trietanolamina, se necesitan para la condensación a 180°C unas 6 a 8 horas.

20. Las resinas alquídicas básicas se pueden obtener también saponificando en parte primeramente un aceite, por ejemplo, aceite de ricino, a 170 a 230°C, con trietanolamina y condensando a continuación con un ácido policarboxílico para formar la resina alquídica.

25. El agua de condensación que se libera durante la

30.

409456



obtención de las resinas alquídicas se retira convenientemente mediante introducción de nitrógeno en la mezcla de reacción. Sin embargo, también se puede separar por destilación en vacío.

5. En ambos casos se pueden obtener así resinas alquídicas libres de disolvente.

10. Ha demostrado ser conveniente realizar la obtención de las resinas alquídicas según la presente invención en presencia de octoato de estaño y ácido subfosfórico. La reacción se desarrolla también en ausencia de octoato de estaño.

15. Mediante el empleo de ácido subfosfórico se obtienen por lo general resinas alquídicas muy claras. Pero también en ausencia de ácido subfosfórico se observa un decoloramiento relativamente reducido.

20. En el preparado de condensación para la obtención de las resinas alquídicas básicas, están contenidos por regla general de 2 a 5, preferentemente de 2,5 a 3,5 moles del componente (A), de 1,5 a 5, preferentemente de 2,5 a 3,5 moles de ácido policarboxílico (B) y de 0,4 a 2, preferentemente de 0,6 a 1,2 moles de ácido monocarboxílico (C).

25. Convenientemente se selecciona la proporción entre poliol y ácido mono- y policarboxílico de manera que se obtenga un exceso de grupos hidróxilo con relación a los grupos carboxilo.

30. Para la obtención de una resina alquídica con un elevado índice de acidez se condensan, por ejemplo, 1 mol de ácido graso de coco, 2,5 moles de trietanolamina, 0,5 moles de neopentilglicol y 3,5 moles de anhídrido ftálico. Con un exceso de grupos hidróxilo en los componentes de par-



409456

tida de aproximadamente un 6 % se obtiene una resina alquídica con un índice de acidez de 80.

5. Si se ha de obtener una resina alquídica de bajo índice de acidez, entonces se puede condensar, por ejemplo, 1 mol de ácido graso ricínico, 2 moles de trietanolamina, 1 mol de trimetilolpropano y 1,5 moles de anhídrido ftálico. El exceso en grupos hidróxilo de los productos de partida se encuentra en aproximadamente un 120 % y la resina alquídica tiene un índice de acidez de 11.

10. Para la obtención de una resina alquídica dura se hacen reaccionar, por ejemplo, 1 mol de ácido graso ricínico, 2,7 moles de trietanolamina, 0,3 moles de neopentilglicol y 3 moles de ácido isoftálico. En este preparado de condensación se encuentra un exceso en grupos hidróxilo de aproximadamente un 24 %.

15. Las resinas alquídicas básicas obtenidas según el procedimiento de la presente invención están teñidas ligeramente de amarillo y según la selección de los productos de partida y las condiciones de condensación son pegajosas o duras.

20. Las resinas alquídicas obtenidas según el procedimiento de la presente invención se pueden emplear como aglutinantes de lacas y se pueden combinar con la mayoría de los aglutinantes usuales en la industria de las lacas. En especial se pueden endurecer junto con resinas aminoplásticas, en caso dado al menos parcialmente eterificadas, usuales, tales como, por ejemplo, con resinas de melamina y resinas de úrea o resinas fenólicas. Se observa aquí que las resinas alquídicas básicamente modificadas se endurecen más rápidamente que las resinas alquídicas usuales de constitución

25.

30.



5. comparable, que, por ejemplo, no contienen ninguna trietanolamina. Las resinas alquídicas obtenidas según la presente invención se pueden combinar, además, también con poliisocianatos, por ejemplo, diisocianatos, tales como toluilendiisocianato u otros.

10. Además se ha observado que las resinas alquídicas básicas obtenidas según el procedimiento de la presente invención, que se pueden endurecer en combinación con resinas de melamina, resinas de úrea y resinas fenólicas, se adhieren muy bien sobre imprimaciones que contienen grupos carboxilo. Las resinas alquídicas de constitución similar, que no incorporan condensada ninguna trietanolamina, no muestran sobre las imprimaciones correspondientes, que contienen grupos carboxilo, ninguna adhesión comparable.

15. Bajo imprimaciones que contienen grupos carboxilo se entienden, por ejemplo, las resinas de acrilato, especialmente aquellas que contienen ácido acrílico o ácido metacrílico, o también las resinas alquídicas usuales, pudiéndose haber aplicado la imprimación tanto electroforéticamente, como también por inmersión o pulverización. Las partes y porcentajes mencionados en los ejemplos son partes en peso y porcientos en peso.

20. Ejemplo 1

25. A 180°C, se esterifica, bajo nitrógeno, 1 mol de ácido graso ricínico con 2,7 moles de trietanolamina y 0,3 moles de neopentilglicol, en presencia de 0,3 g de octoato de estaño y 0,3 g de ácido subfosfórico, en el plazo de 30 minutos, hasta un índice de acidez de 8. A continuación, se condensa el producto con 2,5 moles de anhídrido ftálico, en el plazo de 3 horas, a 180°C, para formar la resina al-

30.

409456



quídica.

La resina alcanza después de 2 horas un índice de acidez de 86, después de 2½ horas un índice de acidez de 42 y después de 3 horas un índice de acidez de 20.

5. Con un preparado de condensación comparable, que no contiene ninguna trietanolamina, se logra un índice de acidez de 30 sólo después de un tiempo de reacción de 6½ horas a 180°C.

10. La resina está libre de disolvente, contiene un 4,3 % de nitrógeno, tiene un índice de acidez de 20, un índice OH de 121 y un peso molecular promedio  $\overline{M}_n = 760$ .

La resina alquídica está teñida de amarillo y se puede emplear como alquitinante para lacas.

15. Para ello se disuelve la resina alquídica en etilenglicolmonometiléter y se mezcla en una proporción 8:2 con una resina de hexametoximetilmelamina. La película de laca se cocchura durante 10 minutos a 160 - 200°C.

20. Sobre chapa de acero de 0,5 mm se obtiene un revestimiento resistente a los arañazos con buena adhesión. La dureza de lápiz asciende a 2H. En el corte de rejilla, la película de laca no se puede levantar con cinta adhesiva. La profundización según Erichsen asciende a 8 mm y la profundización al impacto según Gardner a 160 ilb. (corresponde a 1,8 kg/m).

25. También sobre una imprimación que contiene grupos carboxilo se adhiere muy bien la resina alquídica en combinación con la resina de melamina.

#### Ejemplo 2

30. Bajo las condiciones mencionadas en el ejemplo 2, se esterifica 1 mol de ácido graso de coco con 2,7 moles



de trietanolamina y 0,3 moles de neopentilglicol hasta un índice de acidez de 6 y a continuación se condensa con 3,5 moles de anhídrido ftálico a la resina alquídica.

5.

La resina está teñida de amarillo claro, tiene un índice de acidez de 41, un índice OH de 49 y un peso molecular promedio  $\overline{M}_n = 960$ . La resina alquídica se puede emplear como aglutinante de lacas y dá en combinación con una resina de úrea unos revestimientos muy claros.

Ejemplo 3

10.

Bajo las condiciones mencionadas en el ejemplo 1, se esterifica 1 mol de ácido graso ricínico con 2 moles de trietanolamina y 1 mol de trimetilpropano, hasta un índice de acidez de 9 y a continuación se condensa con 1,5 moles de anhídrido ftálico para formar la resina alquídica.

15.

La resina alquídica está teñida de amarilla claro y tiene un contenido en nitrógeno de un 3,7 %, un índice de acidez de 11, un índice OH de 245 y un peso molecular promedio  $\overline{M}_n = 680$ .

20.

La resina dá, después de endurecer con toluilendil sodianato, unos revestimientos duros y brillantes.

Ejemplo 4

25.

Se hacen reaccionar 0,2 moles de aceite de ricino, en presencia de 0,2 g de acetato de antimonio y 0,2 g de ácido subfosfórico a 180°C con 1,6 moles de trietanolamina y después se condensa con 1,5 moles de anhídrido ftálico para formar la resina alquídica con un índice de acidez de 24.

30.

La resina alquídica se puede emplear como aglutinante de lacas y dá, después de endurecer a 170°C con las

70.5.76

409456



resinas de melamina usuales en la industria de lacas, unos revestimientos claros resistentes a los arañazos.

NOTA

5. 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 alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en

10. Alemania, con fecha 10 de Diciembre de 1.971, bajo el número P 21 61 253.3; 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:

15. PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE RESINAS ALQUIDICAS; caracterizándose por lo siguiente:

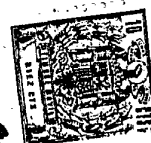
20. 1.- Procedimiento para la obtención de resinas alquídicas, por reacción de A) alcoholes polivalentes con B) ácidos carboxílicos polivalentes y sus derivados esterificables y C) ácidos monocarboxílicos con 8 a 22 átomos de carbono, a temperaturas de 150°C como mínimo, en caso dado en presencia de catalizadores de esterificación usuales, caracterizado porque los alcoholes polivalentes contienen como mínimo un compuesto de fórmula general



30. en la que  $R_1$  y  $R_2$  son iguales o diferentes y significan  $-C_2H_4OH$  ó  $-C_3H_6OH$  y  $R_3$  tiene el mismo significado que  $R_1$  ó es un resto alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, un resto ari-



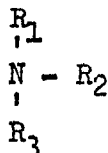
409456



lo, en caso dado sustituido por alquilo, o un resto aralquilo.

5.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción de como mínimo un compuesto de fórmula general



en el componente A) asciende a un 5 - 100 % en peso.

10.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para la obtención de las resinas alquídicas los ácidos monocarboxílicos con 8 a 22 átomos de carbono C) se emplean en forma de sus ésteres con alcoholes polivalentes, preferentemente en forma de sus glicéridos.

15.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el componente A) se esterifica con el componente C) primeramente hasta un índice de acidez de 5 a 10 y a continuación se condensa con el componente B).

20.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el componente A) es una mezcla de un 60 % en peso de trietanolamina y un 40 % en peso de como mínimo un compuesto del grupo consistente en neopentilglicol y trimetilolpropano.

25.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la reacción se efectúa a temperaturas entre 150 y 230°C.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque para la reacción de los componentes B) y C) con los alcoholes polivalentes A), se emplea el componente A) en exceso.





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

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid, - 9 DIC. 1972

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK A.G.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEA  
Ingeniero de Minas