

417673

16



PATENTE DE INVENCION

Le A 14 549-Spa

Int. Cl.<sup>2</sup>: C 08 G; C 09 D

## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE LACAS ACUOSAS  
DE SECADO AL AIRE.

-----

*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente  
en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

-----

La invención se refiere a un  
procedimiento para preparar lacas acuosas de secado  
al aire a base de resinas alquídicas diluibles en  
agua como aglutinantes, que se emplean especialmente  
en el terreno de las imprimaciones de secado rápido.

5



Ya se conocen resinas alquídicas diluibles en agua, modificadas con restos de ácidos grasos secantes, con un índice de acidez de 30 a 70 aproximadamente y un índice hidroxilo de 20 a 120 aproximadamente, que contienen grupos uretano y, en caso dado, grupos amida (Publicación alemana DOS 1.917.162). Estos aglutinantes, si bien tienen la propiedad, considerados como sistemas acuosos, de secar con relativa rapidez (con un tiempo de secado de unas 2 - 5 horas) no cumplen, sin embargo, las exigencias que se imponen a los sistemas de imprimación de secado rápido.

También se ha intentado lograr de otra manera asimismo la obtención de aglutinantes acuosos suministradores de lacados de secado rápido y resistentes al agua, haciendo reaccionar ácidos grasos insaturados con resinas fenólicas y desarrollando así sistemas aglutinantes diluibles con agua (Vease la publicación alemana DOS 1.745.336).

Este procedimiento tiene, sin embargo, la agravante desventaja de que todos los ácidos grasos insaturados solo se pueden hacer reaccionar con la resina fenólica por vía de adición bajo pérdida de valiosos enlaces dobles insaturados. De esta manera se pierden numerosos enlaces dobles del aglutinante, importantes para el secado al aire. Además, este procedimiento tiene la desventaja de que la mayoría de las mezclas de ácido graso de origen natural no se puedan emplear, ya que aún contienen cantidades de ácidos grasos saturados que no son capaces para la reacción con la resina fenólica y entonces, como ácido graso libre, debilitan las propiedades del revestimiento.

Esta limitación se tiene en consideración en la publicación alemana DOS 1.945.336 al describir en la



página 6, línea 20 que solo tienen preferencia aquellas me-  
clas de ácido graso naturales que contienen menos de un 10%  
en peso de ácidos grasos saturados.

5                    Para volver a recuperar este tiempo de  
secado rápido, que se ha perdido, está solamente dada la po-  
sibilidad de someter, en un ulterior proceso de trabajo, los  
aglutinantes a una copolimerización con compuestos de vinilo  
o de vinilideno (vease la publicación alemana DOS 1.745.336,  
página 9 y siguientes).

10                    Además, hay que añadir que el contenido  
en ácidos grasos, como mínimo simplemente insaturados, con 10  
a 30 átomos de carbono, se ha de encontrar por debajo de un  
60% en peso, preferentemente por debajo de un 30% en peso,  
referido a los productos de reacción de ácidos grasos insatu-  
15                    rados y resinas fenólicas (véase la publicación DOS 1.745.336,  
página 6, líneas 11 y siguientes).

                    En la publicación alemana DOS 1.916.972  
se realizan, por otra parte, las reacciones de esterificación  
y de re-esterificación de manera que se forman monoésteres o  
20                    diésteres debiendo llevar grupos hidroxilo los productos éster  
que se forman para, en una ulterior etapa de reesterificación,  
poder reaccionar con poliisocianatos (pág. 7, último párrafo).  
El principio consiste en transformar ésteres mono moleculares  
o bien de baja molecularidad, en poliuretanos modificados  
25                    de mayor molecularidad que entonces, por reacción con anhi-  
dridos, se transforman en resinas de ácido policarboxílico  
diluibles con agua.

                    Para poder obtener, a partir de estis ure-  
tanos modificados, lacas de secado al aire, es necesario mo-  
30                    dificarlos como mínimo con un 35 % en peso de aceites secan-



tes al aire, preferentemente con hasta mas de un 45% en peso de aceites secantes (fig. 3, párrafo 4º), dándose preferencia a modificar estos elevados contenidos de ácido graso, adicionalmente, con resoles de fenol, preferentemente resoles de butilfenol para obtener tiempos de secado se asciendan de 5 unasl 1/2 horas a 3 horas, a temperatura ambiente.

El cometido de la presente invención consiste ahora en desarrollar resinas alquídicas, diluibles con agua, para lacas diluibles con agua, secadoras al aire, que, a pesar de su original solubilidad en agua, suministren revestimientos que son especialmente resistentes al agua y a la 10 corrosión, que secan mas rápidamente y que se pueden elaborar con facilidad.

El objeto de la invención son lacas acuosas, de secado al aire, a base de sales de compuestos básicos 15 y resinas alquídicas modificadas por isocianato, conteniendo, condensados, restos ácidos grasos modificados secantes, con índices de acidez de 30 a 70 e índices hidroxilo de 20 a 120, que se caracterizan porque las resinas alquídicas modificadas por isocianato, como restos de ácidos grasos modificados se- 20 cantés, contienen ácidos grasos secantes modificados por resinas fenólicas. Las resinas alquídicas modificadas por isocianato son polisemiésteres de resina alquídica conteniendo grupos uretano y, en caso dado, grupos amida, obtenibles de 25 polialcoholes, isocianatos, ácidos policarboxílicos y productos de reacción de ácidos grasos insaturados o de sus ésteres, con un 1 - 30% en peso, referido a los ácidos grasos insaturados, de resinas fenólicas; en caso dado se pueden emplear adicionalmente ácidos monocarboxílicos para la obtención de los 30 polisemiésteres de resina alquídica.



Otro objeto de la invención son las lacas acuosas, secadoras al aire, a base de resinas alquídicas modificadas por isocianato conteniendo sales de compuestos básicos y restos de ácidos grasos modificados, secantes, que se caracterizan porque las resinas alquídicas modificadas representan poliésteres de poliésterpoliuretano, que se obtienen por reacción de poliésteres precondensados, que contienen polialcoholes y ácidos policarboxílicos en proporciones molares entre 1:0,5 y 1:1, preferentemente 1:0,6 y 1:0,8, y poliisocianatos y con anhídridos de ácido dicarboxílico, preferentemente anhídridos de ácido tetrahidroftálico, se transforman en los polisemiésteres, que tienen, condensado, un contenido en aceite de aproximadamente un 24 a 34% en peso, preferentemente un 28 a 33% en peso de aceites secantes, y cuya modificación consiste en la condensación de un 2 a 10% en peso de resoles modificados con resina natural.

Resultó extraordinariamente sorprendente que por esta combinación, según la presente invención, de varios principios de selección, en detalle no inusuales, pero críticos en su combinación, resultase posible poder obtener, con contenidos extremadamente reducidos de ácidos grasos insaturados, unos revestimientos de tan buena reticulación a temperatura ambiente de manera que, a pesar de unos tiempos de secado muy cortos, que excluyen una larga actuación del oxígeno sobre la película de laca, la reticulación total del lacado transcurra en forma tan completa que los revestimientos presentes, con respecto a la resistencia al agua y a la resistencia a la corrosión, unos valores claramente mejorados.

Teniendo en consideración las enseñanzas de la publicación alemana DOS 1.745.336 era sorprendente e im-



previsible que los polisemiésteres modificados con isocianato, conteniendo resinas fenólicas con restos de ácido graso modificado, secantes, sin ulterior modificación, por copolimerización con compuestos de vinilo o de vinilideno como aglutinantes en los sistemas de lacas acuosas fuesen claramente superiores a los aglutinantes reivindicados en la publicación alemana DQS 1.917.162 con respecto al tiempo de secado, tal y como demuestran los ejemplos. Con sistemas de lacas acuosas a base de los aglutinantes de la presente invención se obtienen revestimientos que precisan solo de un tiempo de secado sorprendentemente corto y después del secado dan buena resistencia al agua así como buena dureza.

Acidos policarboxílicos adecuados para la obtención de los aglutinantes son los ácidos dicarboxílicos aromáticos, hidroaromáticos y alifáticos, o bien sus derivados formadores de ésteres, tales como anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetra y hexahidroftálico, o bien sus anhídridos, anhídrido de ácido maléico, ácido adípico, anhídrido de ácido succínico, anhídridos de ácido ftálico clorados, ácidos hexacloroendimetil-entetrahidroftálico.

Acidos monocarboxílicos adecuados son, además de los ácidos grasos insaturados, por ejemplo, el ácido benzoico, ácido tolúico, ácido butilbenzoico, ácido hexahidrobencico, ácido abietínico.

Aceites secantes adecuados, o bien sus ácidos grasos insaturados, son, por ejemplo, aceite de linaza, aceite de soja, aceite de madera, aceite de alazor, aceite de recino, aceite de semillas de algodón, aceite de cacahuete, ácido grasos tololéico, así como los ácidos grasos o fraccio-



nes de ácidos grasos obtenibles de los aceites mencionados, además, los productos obtenidos de los aceites insaturados naturales o ácidos grasos por conjugación o isomerización.

5 Polialcoholes adecuados son, por ejemplo, los glicoles, tales como etilenglicol, propilenglicol, los butandioles, hexandioles, los eteralcoholes, tales como di- y triglicoles, los bisfenoles oxietilados, bisfenoles perhidrogenados, trimetiloletano, trimetilolpropano, glicerina, tentaritrina, dipentaeritrina, manita y sorbita.

10 Como isocianatos son adecuados los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, tales como etilendiisocianato, toluilendiisocianato-2,4 y 2,6-difenilmetano-4,4'-diisocianato, hexametilendiisocianato, 3,3'-dicloro-4,4'-bisfenilendiisocianato, hexametildiisocianato, 15 trifenilmetano-4,4'-triiisocianato y 1-isocianato-3-(isocianatometil)-3,5,5-trimetil-ciclohexano. Los isocianatos se emplean por lo general en cantidades de como mínimo un 2%, referido al aglutinante.

20 Resinas fenólicas adecuadas son los productos de reacción conocidos en la literatura como resinas fenólicas aceite-reativas de fenoles y formaldehidos, sus productos de eterificación con alcoholes, los productos de reacción con resinas naturales y resinas de xileno-formaldehido sintéticas, tal y como se agregan, como aditivos mejora- 25 doras del secado y de la dureza, a las resinas alquídicas secadoras al aire (Wagner Sarx: Lackkunstharze, pág. 49, pág. 54, Alkohole y pág. 79 Tungophen B. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie 14/2, pág. 308, pág. 318).

30 Resinas fenólicas modificadas con resina natural, adecuadas, son también las conocidas en la literatura



como albertoles, en caso dado, también los productos esterificados con polialcohol de colofonia y resoles, siendo los resoles resinas fenólicas obtenidas, bajo condiciones ácidas, de fenoles y formaldehido. (Hultzsch, Chemie der Phenolharze, Springer-Verlag 1960, pág. 157 y siguientes).

La preparación de los aglutinantes se efectúa según los métodos de obtención conocidos por la literatura para las materias primas de lacas. Una forma de obtención especialmente conveniente para un aglutinante para imprimaciones parte de la reacción de tales ácidos grasos insaturados, o de sus ésteres, con las resinas fenólicas a temperatura entre 240°C, donde en caso dado, los polialcoholes necesarios para la reesterificación de los aceites o esterificación de los ácidos grasos se pueden reaccionar simultáneamente. A continuación se efectúa la policondensación de esta mezcla de reacción con ácidos policarboxílicos o sus anhídridos y, en caso dado, ulteriores ácidos monocarboxílicos, a temperaturas entre 150 y 250°C. Para los fines de las imprimaciones secadoras al aire se encuentran los índices hidróxilo preferentes en esta etapa, por ejemplo, entre 150 y 250, los índices de áidez en esta etapa por debajo de 10. Convenientemente se efectúa entonces la reacción con los isocianatos a las resinas alquídicas de uretano y en una última etapa de reacción la formación de polisemiéster por reacción con anhídridos de ácido dicarboxílico.

Al emplear los aceites secantes, en lugar de los ácidos grasos, se obtienen frecuentemente entonces aglutinantes especialmente bien diluibles con agua, si después de la reesterificación de los aceites con los polialcoholes, en la etapa de reesterificación, se hacen reaccionar ul-



teriores polialcoholes, la mezcla de reesterificación y el ácido policarboxílicos conjuntamente con la resina fenólica, modificada con resina natural, a temperaturas de unos 250°C. Este producto de reacción, con un equivalente en grupos hidroxilo/100 g de unos 0,3, se hace reaccionar entonces con los poliisocianatos y después con anhídrido de ácido tetrahidrofáltico al semiéster de poliésterpoliuretano.

Del gran número de combinaciones posibles de las materias primas mencionadas, y de los modos de obtención, merece especial atención la siguiente selección si se trata de desarrollar aglutinantes que sean especialmente adecuados para la obtención de imprimaciones de rápido secado y resistentes al agua. Para esta finalidad se recomienda la preparación de las materias primas para las lacas según la presente invención con contenidos en ácidos grasos de un 28 a 33% en peso y contenidos en resinas fenólicas de un 2 a 10% en peso. Como ácidos grasos especialmente adecuados valen aquí el ácido graso de aceite de soja, de linaza y de ricino, y como ulteriores materias primas el trimetilolpropano, pentaeritrita, ácido benzoico, anhídrido de ácido ftálico, toluilendiisocianatos, así como, para la formación de semiéster y de resina alquídica, el anhídrido de ácido tetrahidrofáltico. Un aglutinante de estos deberá tener índices de acidez entre 30 y 50, e índices hidróxilo entre 30 y 100.

Para la obtención de las placas y en especial de las lacas de imprimación se disuelven las materias primas de las lacas, en forma conveniente, en disolventes miscibles con agua, tales como etilenglicolmonoetiléter ó etilenglicolmonometil-etil- y -butiléter, alcoholes, ésteres, cetonas, alcoholes cetónicos o éteres inferiores.



Como agentes de neutralización se pueden emplear las aminas usuales, tales como amoniaco, etilamina, dietil- y trietilamina y trimetilamina, mono-, di- o trietanolamina o dimetiletanolamina. En algunos casos se puede emplear también el hidróxido alcalino sólo o en mezclas con aminas. La cantidad de la adición de amina depende del índice de ácidex. Con índices de acidez reducidos deberá encontrarse el grado de neutralización convenientemente en un 100%.

Para la obtención de las lacas se pueden mezclar adicionalmente los agentes auxiliares usuales, secantes, pigmentos, materiales de carga, pero también ulteriores resinas, tales como resinas de melamina, resinas fenólicas, resinas naturales u otras materias primas para lacas.

Los ejemplos siguientes explican la obtención. Las partes mencionadas son partes en peso.

EJEMPLO 1

3900 partes de ácido graso de aceite de soja se hacen reaccionar con 640 partes de una resina de fenol-formaldehido, modificada con ácidos de resina natural, reactivos al aceite (denominación comercial Alvertol 626 L), con un margen de fusión de 118°/130°C y un índice de acidez inferior a 20 a 260°C, en una atmósfera de nitrógeno, hasta una viscosidad de unos 13" (al 70% en xileno, medido según DIN 53211). Después se esterifican 1645 partes de este producto de reacción con 1459 partes de trimetilolpropano, 384 partes de dietilenglicol y 1288 partes de anhídrido de ácido ftálico, a 220°C, hasta un índice de acidez de 3 y una viscosidad de 33" (al 70% en dimetilformamida). A 50°C se reúnen entonces 3850 partes de este producto de esterificación, que contiene polialcoholes y ácidos policarboxílicos en proporción de



1:0,6, con 600 partes de toluilendiolisocianato y se hace reaccionar a 80°C hasta 120°C formándose una resina uretanalquídica del índice de acidez 2, del índice hidroxílico 100 y de la viscosidad 71" (al 50% en dimetilformamida). A 120°C se hace reaccionar esta resina uretanalquídica con anhídrido de ácido tetrahidroftálico a un poliéster del índice de acidez 40 y un contenido en aceite calculado de un 25,4% en peso, formándose una resina con una viscosidad de 69" (al 59% en dimetilformamida). El producto se disuelve previamente al 90% en etilenglicolmonobutiléter y se sigue diluyendo entonces con isopropanol y etilenglicolmonobutiléter en proporción 1:1 hasta un contenido en sólidos de un 63%. Esta forma de suministro se puede neutralizar con trietilamina y ajustar con agua a un contenido en sólidos de un 55% y está entonces clara y se puede diluir con agua.

Para la obtención de una imprimación de secado rápido se mezclan, a una laca, los componentes siguientes:

- 33,60 partes de la solución al 63% no neutralizada
- 13,70 partes de pigmento de dióxido de titanio Rutilo
- 0,80 partes de hollín
- 22,35 partes de materiales de carga a base de talco y creta
- 4,55 partes de pigmento de cromato de estroncio
- 1,56 partes de trietilamina
- 0,27 partes de octoato de cobalto (6% de contenido de Co)
- 0,45 partes de octoato de Pb (24 % de contenido de Pb)
- 0,54 partes de octoato de Mn (11% de contenido de Mn)
- 0,27 partes de agente inhibidor de película a base de oxima
- 0,45 partes de eluyente
- 8,76 partes de isopropanol
- 13,15 partes de agua.





acidez de 50 y una viscosidad de 75" (al 50% en dimetilforma-  
mida). El aglutinante se disuelve en etilenglicolmonoetiléter,  
se neutraliza con trietilamina y con agua se diluye a un con-  
tenido en sólidos de un 55%.

5 La laca se prepara según el ejemplo 1;  
contiene sin embargo, en lugar de 4,55 partes de cromato de  
estroncio, la misma cantidad de tetraoxocromato de zinc.

10 La imprimación ha secado, después de su  
aplicación sobre una base, en 20' hasta estar libre de pega-  
jidad. La comprobación de la protección contra la corrosión  
según DIN 50021 da valores de como mínimo 150 horas sin resul-  
tado.

15 En este lacado es de destacar especialmen-  
te la combinación de dureza y elasticidad. Con valores de  
elasticidad superiores a 5 mm (medido después de secar al  
aire durante 1 semana, según Erichsen) las imprimaciones pre-  
sentan aquí un comportamiento especialmente favorable.

NOTA .-

20 Descrita suficientemente la naturaleza del  
invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, de-  
be hacerse constar que las disposiciones anteriormente indi-  
cadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuan-  
to no alteren su principio fundamental; también se hace cons-  
tar, que el invento corresponde a una solicitud de patente,  
25 presentada en Alemania, bajo los números P 22 39 094.9 de  
9 de agosto de 1.972 y P 23 23 546.3, de 10 de mayo de 1973,  
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 Pa-  
30 tente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO



PARA LA OBTENCION DE LACAS ACUOSAS DE SECADO AL AIRE; caracterizándose por lo siguiente:

5 1<sup>o</sup>.- Procedimiento para la obtención de lacas acuosas de secado al aire, caracterizado porque en una primera etapa, se hacen reaccionar ácidos grasos insaturados o sus ésteres; tales como aceites secantes, los ácidos grasos obtenibles de dichos aceites y los productos obtenidos por conjugación o isomerización de aceites naturales, 10 insaturados, o de ácidos grasos; en caso dado en presencia de los polialcoholes necesarios para la reesterificación de los aceites o para la esterificación de los ácidos grasos; con resinas fenólicas, en caso dado en mezcla con otras resinas fenólicas; resinas melamínicas, resinas naturales y otras materias primas para lacas, a temperaturas entre 240° 15 y 260°C; en una segunda etapa, la mezcla de reacción obtenida se esterifica con ácidos policarboxílicos o sus anhídridos, y, en caso dado, con ulteriores ácidos monocarboxílicos, a temperaturas entre 150° y 250°C hasta que se haya alcanzado el índice hidroxilo y el índice de acidez deseados; en una 20 tercera etapa, el producto así obtenido se hace reaccionar a continuación con poliisocianatos, y, a continuación, con anhídridos de ácidos dicarboxílicos, para formar polisemiesteres; en una cierta etapa, el producto así obtenido, en caso dado previamente disuelto en disolventes miscibles con agua, 25 o se diluye con agua hasta alcanzar la viscosidad deseada y se neutralizan con agentes de neutralización, hasta alcanzar el grado de neutralización deseado.



me



2ª.- Procedimiento para la obtención.

lacas acuosas de secado al aire; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 16 SET. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

*[Handwritten signature]*  
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

*ME*