

PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 15 028-Spa.

Int. Cl. ³	425408
	C08F

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento de obtención de resinas alquídicas que contienen grupos hidroxilo.

=====

Solicitante:

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

=====

El objeto de la presente invención es un procedimiento de obtención de aglutinantes para sistemas de lacas inócuos con respecto al medio ambiente, que, con elevados contenidos en sólidos, aún se pueden elaborar como líquidos.

**POOR
QUALITY**

Ya existen desde hace tiempo sistemas de lacas libres de disolventes o pobres en disolventes. Entre estos se encuentran, por una parte, las lacas pulverulentas. Estas mezclas de lacas pulverulentas tienen la ventaja de que el endurecer bajo calor no disocian disolventes perjudiciales, pero su elaboración presenta, sin embargo, grandes dificultades técnicas ya que estos polvos se pueden aglutinar bajo el calor y la obtención de determinadas tonalidades de color solamente conduce mediante fundición a fusiones de lacas unitarias que entonces, después de enfriar, se han de volver a desmenuzar (DL-PS 55-820).

Como sistemas libres de disolventes, que son líquidos, se pueden considerar los revestimientos de poliuretano obtenibles de diisocianatos y polímeros que contienen grupos hidroxilo líquidos. Estos sistemas tienen sin embargo la desventaja de que las mezclas del componente diisocianato con polímeros que contienen grupos hidroxilo solamente se conservan durante un tiempo limitado (DT-OS 2.105.062).

Por otra parte, las lacas de cochuración que contienen grandes cantidades de disolvente a base de resinas alquídicas modificadas con ácidos grasos, que se mezclan con resinas de melamina, han encontrado desde hace años amplia aplicación en todos los terrenos de los lacados por cochuración. No han faltado esfuerzos para hacer que estos sistemas de lacas sean más inócuos con respecto al medio ambiente. Así, se han realizado grandes esfuerzos para sustituir por agua los disolventes orgánicos. Los sistemas diluibles en agua tienen, sin embargo, la desventaja de que, además de las perjudiciales aminas necesarias para la neutralización, se necesitan grandes cantidades de perjudiciales disolventes para su dilución.

Además son necesarias grandes cantidades de energía para evaporar los disolventes de tales sistemas durante el proceso de cochuración.

5 Finalmente se ha de mencionar aquí también el procedimiento de lacado por electroforesis. Este sistema tiene sin embargo la desventaja de que solamente se pueden lacar piezas conductoras.

10 También, ya se ha intentado el concentrar los sistemas de lacas de cochuración que contienen disolventes técnicamente valiosos. En la DT OS 2.019.282 se describen sistemas de aglutinantes que como lacas claras contienen aproximadamente un 30 % de disolvente. En estos sistemas se ha de contar, sin embargo, con una indeseada formación de burbujas. Por esta razón se ha recomendado una elaboración de las lacas a unos 15 60°C.

Como desventaja se ha de considerar, además, que para lograr estas metas no se pueden emplear ácidos grasos insaturados y solo una pequeña selección muy limitada y hasta se precisa de una concordancia entre sí de las parejas de polialcohol con respecto a las parejas de ácido dicarboxílico. 20

La compatibilidad con los aminoplásticos de los aglutinantes está limitada y frecuentemente solo se da después de un tratamiento térmico previo.

25 Para obtener asimismo sistemas de lacas líquidos libres, o pobres, en disolvente también se ha propuesto transformar las resinas alquídicas mediante una condensación previa, a realizar bajo calor, con melaminas metilólicas, en materias primas para lacas. Esta selección tiene la considerable desventaja de que las metilolmelaminas son incompatibles 30 con las resinas alquídicas antes de la reunión. Para lograr

la compatibilidad se precisa de un tratamiento térmico durante el cual se pierden valiosos grupos metilólicos necesarios para la reticulación. Esto tiene como consecuencia que las lacas terminadas solo endurecen a una temperatura muy alta, por ejemplo, 180°C (DT-OS 2 036 289, 2 036 714, 2 055 107).

En la patente luxemburguesa 66506 se describen sistemas de lacas a base de resinas alquídicas de ricino oligómeras. Las resinas alquídicas de ricino tienen sin embargo generalmente la desventaja de que tienden a la formación de arrugas, lo que en muchos campos de aplicación resulta molesto.

En la patente luxemburguesa se describen sistemas de lacas de cochuración, inócuas con respecto al medio ambiente, a base de mezclas de compuestos hidroxílicos polifuncionales de alto peso molecular y compuestos hidroxílicos polifuncionales monomoleculares, con resina melamínica. Las lacas así obtenidas son, tal y como indican los ejemplos, hasta en forma de lacas claras, altamente viscosas y por lo tanto solo se pueden elaborar bajo calor.

El cometido de la presente invención es la obtención de aglutinantes para lacas de cochuración a elaborar en frío a base de las resinas alquídicas ampliamente empleadas desde hace decénios.

Son el objeto de la presente invención sistemas de lacas de cochuración a base de resinas alquídicas conteniendo grupos hidroxilo y grupos carboxilo, en caso dado modificadas con ácidos monocarboxílicos, de polialcoholes y ácidos policarboxílicos con pesos moleculares entre 500 y 2000, preferentemente 600 y 1300, así como ulteriores compuestos condensados, siendo estos ulteriores compuestos condensados los monoalcoholes.

La incorporación de monoalcoholes en las resinas alquídicas no es en forma alguna nuevo (Vease Joh. Scheiber, Chemie und Technologie der künstlichen Harze, pág, 654 y siguiente (1943)).

5 Las resinas alquídicas, así modificadas, se emplearon en distintos sistemas de lacas ricos en disolventes, pero debido a su cuadro de propiedades no alcanzaron gran importancia (vease loc. cit.).

10 Por esta razón resultó sorprendente y no era de prever que mediante la incorporación de monoalcoholes se pudiesen obtener resinas alquídicas de solubilidad extraordinariamente buena y con un espectro de comparibilidad muy amplio, que se pudiesen emplear como aglutinantes en sistemas de lacas de cochuración pobres en disolventes, es decir, conteniendo
15 menos de un 30 % en peso de disolvente, elaborables en frío, excelentes desde el punto de vista de las lacas. Se ha demostrado que las excelentes propiedades, desde el punto de vista de las lacas, no se pierden cuando se emplean sistemas de lacas que contiene más de un 30 % en peso, preferentemente
20 de un 30 - 60 % en peso de disolvente. Tales lacas ricas en disolventes se pueden emplear por ejemplo, en las instalaciones con una instalación quemadora de disolventes, especialmente en los casos en los cuales los hornos de cochuración se accionan con el calor de instalaciones de combustión. Con
25 preferencia se emplean los sistemas de lacas de cochuración de la presente invención, sin embargo, libres de disolvente o pobres en disolventes.

30 Así los sistemas de lacas a base de las resinas alquídicas de la presente invención, contrario a las enseñanzas prevalecientes de que las lacas de cochuración de resina al-

quídica durante el proceso de cochuración tienden a correrse (Lu PS 66 606), se mantienen también en gruesos espesores de capa libres de corrimientos en superficies verticales. Los lacados son blancos, de alto brillo y tienen un buen corrimiento o fluidez. Son duros y elásticos y dan excelentes resultados en el ensayo de corrosión y en el Weather-O-meter.

Los revestimientos no tienden, tampoco en capas gruesas, a la formación de burbujas, de manera que se pueden emplear por ejemplo, en el lacado de cobertura de automóviles ahorrando emplaste. Además de la racionalización, esto es, especialmente desde el punto de vista de la contaminación del medio ambiente, una ventaja muy esencial, ya que de esta manera se puede sustituir el emplaste rico en disolvente por un sistema de aglutinante pobre en disolvente.

Los índices de ácido oscilan en la zona usual para las resinas alquídicas de cochuración. Con índices de acidez de 3 a 20 se obtienen unas lacas especialmente estables al almacenamiento, mientras con índices de acidez de 20 a 40 se pueden obtener lacas muy reactivas, es decir, lacas que reticulan a temperatura baja. Los índices OH deben encontrarse entre 40 y 300, preferentemente entre 60 y 150. Se puede determinar mediante selección adecuada de las cantidades de polialcoholes con respecto a la cantidad de ácido dicarboxílico, ácido monocarboxílico y monoalcohol. Asimismo se puede fijar el peso molecular del poliéster mediante una selección adecuada.

Como polialcoholes se pueden emplear alcoholes divalentes, alifáticos y cicloalifáticos con 2-15 átomos de carbono, tales como etilenglicol, propilenglicoles, dietilenglicol, dipropilenglicoles, butandioles, isobutendiol, neopentil

glicol, dimetilolpropano, hexandioles, perhidrobisfenol y dimetilolciclohexanos, asi como alcoholes trivalentes, tales como glicerina, trimetiloetano, trimetilolpropano, trimetilolhexano. Asimismo se pueden emplear alcoholes polivalentes, tales como pentaeritrita, dipentaeritrita o sorbita, asi como las mezclas de alcoholes polivalentes. También es posible la incorporación de polialcoholes parcialmente eterados, por ejemplo, trimetilolpropanomonocaliléter.

Como ácidos dicarboxílicos son adecuados los ácidos dicarboxílicos aromáticos, cicloalifáticos, alifáticos o bien sus derivados, por ejemplo, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido hexahidroftálico, ácido hexahidrotereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido metil-tetrahidroftálico, ácido endometilentetrahidroftálico, ácido endoetilente-tetrahidroftálico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido subérico y ácido graso dímero, dándose preferencia al empleo de ácido ftálico y ácido adípico.

Como ácidos monocarboxílicos, cuyo contenido debiera ascender a un 0 a 40 % en peso, son adecuados los ácidos grasos tales como ácido 2-etilhexénico-(1), ácido graso de destilación previa, ácido graso de coco, ácido ricinólico, ácido graso ricínico, ácido graso de aceite de soja, ácido graso de aceite de soja conjugado, ácido graso de aceite de alazor, ácido graso de aceite de linaza, ácido graso de aceite de madera, ácido graso de aceite de cacahueta, ácido graso de aceite de tall, que se pueden emplear como ácidos grasos o en forma de sus aceites. Preferentemente se componen un 80 - 100 % en peso de la parte de ácido monocarboxílico de ácido graso de aceite de soja, 20 - 0 % en peso de los demás

ácidos monocarboxílicos mencionados ya que de esta manera se obtienen recubrimientos de fluidez excelentes. Además se pueden emplear ácidos monocarboxílicos, tales como ácido benzóico, ácido butilbenzóico, ácido hexahidrobenzóico, ácido p-trabutilhexahidrobenzóico, ácido acrílico u otros ácidos monocarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos.

Como monoalcoholes son adecuados los alcoholes con 1-9, preferentemente 4 - 9 átomos de carbono por molécula, tales como metanoles, etanol, propanoles, butanoles, pentanoles, hexanoles, heptanoles, octanoles o eteralcoholes, tales como etilenglicolmonoetiléter, etilenglicolmonobutiléter o trimetilolpropano, eterado con dos grupos alilo. Tienen preferencia el 2-etilhexandiol, los monoalcoholes cicloalifáticos tales como el alcohol hexahidrobencílico, trimetilciclohexanol y muy especialmente ciclohexanol.

El contenido en monoalcoholes puede ascender a un 5-35% en peso, siendo sin embargo la suma del contenido en monoalcoholes y ácidos monocarboxílicos de un 5 a 52 % en peso.

Resultados especialmente buenos se obtienen si, con un contenido en ácido monocarboxílico de un 22 a 35 % en peso, la cantidad de monoalcohol asciende a un 5 a 12 % en peso y con un contenido en ácido monocarboxilo de un 0 a 5 % en peso la cantidad de monoalcohol es de un 20 a 35 % en peso. Mediante composición adecuada de los ácidos dicarboxílicos, polialcoholes, ácido monocarboxílico y monoalcoholes se pueden graduar, según las reglas usuales, la dureza y la elasticidad. Así, al emplear ácido ftálico, propandiol, trimetilolpropano, ácido benzóico y ciclohexanol se obtienen unos revestimientos especialmente duros, mientras que por otra parte, con ácido adípico, hexandiol, trimetilolpropano, ácido

2-etilhexánico (1) y 2-etilhexandiol (1) se obtienen unos revestimientos muy elásticos.

5 Las resinas alquídicas se obtienen por condensación de los monómeros según los procedimientos usuales, condensándose los poliésteres hasta el índice de acidez deseado. Sin embargo, también es posible preparar primeramente un policondensado más pobre en índice de acidez y acidificar este policondensado con anhídridos de ácido dicarboxílico bajo formación del semiéster hasta el índice de acidez deseado.

10 Para evitar en la esterificación eventuales pérdidas en monómeros se recomienda un procedimiento azeotrópico.

15 Las resinas alquídicas, que están libres de monoalcoholes no incorporados, se obtienen si primeramente se prepara un semiéster de un anhídrido de ácido dicarboxílico y monoalcohol, preferentemente monociclohexilftalato y éste se hace reaccionar a continuación con los restantes monómeros al policondensado.

20 Tiene especial preferencia un procedimiento en el que en una primera etapa se prepara una resina alquídica de polialcohol y ácido dicarboxílico y ácido monocarboxílico en una proporción entre la cantidad molar de los ácidos dicarboxílicos y la cantidad molar de los polioles de 0,4 - 0,9, preferentemente de 0,5 - 0,8, con un índice de acidez inferior a 5, que en una segunda etapa se hace reaccionar con un semiéster de ácido dicarboxílico y monoalcohol, preferentemente monociclohexilftalato, a un policondensado que aún contiene grupos hidroxilo libres, ya que de esta manera se evita la formación, en otro caso posible, de diésteres de ácido dicarboxílico del ácido dicarboxílico y ciclohexanol. A continuación se puede acidificar con anhídrido de ácido dicarboxílico.

25

30

Los policondensados pueden contener naturalmente cantidades reducidas correspondientes al equilibrio de esterificación de semiéster de monoalcohol-ácido dicarboxílico sin esterificar.

5 Como componentes de reticulación para las lacas de dos componentes de secado en el horno son adecuados, por ejemplo, los aminoplásticos tales como las resinas de úrea-formaldehído, las resinas de triazina, por ejemplo, las resinas de formoguanamina, las resinas de acetoguanamina, las resinas de benzoguanamina o las resinas de melamina o bien sus etapas
10 previas definidas, cuyos grupos metilólicos pueden estar parcial o totalmente eterados con alcoholes monovalentes con 1 - 4 átomos de carbono.

15 De las resinas alquídicas se pueden obtener lacas de cochuración elaborables en frío, libres de disolvente o bien pobres en disolvente o ricas en disolvente, pudiéndose emplear como disolventes los disolventes de lacas conocidos, tales como hidrocarburos, alcoholes, ésteres y cetonas. Se pueden emplear simultáneamente los agentes auxiliares estabilizadores,
20 materiales de carga, pigmentos, etc, usuales en las lacas ricas en disolventes. Esta ventaja de elaboración no excluye naturalmente la elaboración en caliente, de manera que es posible obtener sistemas de lacas de cochuración "highsolid" elaborables tanto en frío como en caliente. Asimismo también
25 es posible, si bien no imprescindible, agregar a los sistemas de lacas cantidades de disolventes en exceso y elaborar con un reducido porcentaje en sólidos.

30 Se pueden obtener sistemas de lacas totalmente libres de disolvente si todo el disolvente se sustituye por diluyentes reactivos, esto es, por polialcoholes que durante el pro-

ceso de cochuración pueden reticular con la resina de melamina. Tales diluyentes reactivos son, por ejemplo, glicerina, 2-etilhexandiol-1,3 y aceite de ricino.

Los ejemplos siguientes sirven para explicar el objeto de la invención sin por ello limitarle. Las partes indicadas son partes en peso.

Ejemplo 1

1340 partes de trimetilolpropano, 888 partes de anhídrido de ácido ftálico y 1112 partes de ácido graso de aceite de soja se esterifican a 220°C en una atmósfera de nitrógeno hasta un índice de acidez de 3.

Este condensado previo tiene una proporción molar V entre ácido dicarboxílico y los polialcoholes condensados de 0,6.

3160 partes del condensado previo se hacen reaccionar con 1116 partes de semiéster de ácido ciclohexano-ftálico hasta un índice de acidez de 5 y una viscosidad de 100 seg (al 80 % en xileno, medido según DIN 53211).

En la última etapa se hacen reaccionar 4204 partes de la segunda etapa con 296 partes de anhídrido ftálico bajo las condiciones de la formación de semiéster a un poliéster con un índice de acidez de 20 y una viscosidad de 145 seg (al 80% en xileno).

La resina alquídica de la presente invención contiene condensado aproximadamente un 9 % de ciclohexanol con un contenido en ácido graso de un 25 % aproximadamente de un índice OH de 95 y un peso molecular de 1050.

De 125 partes de la solución al 80 %, 100 partes de dióxido de titanio y 35,7 partes de una solución al 70 % de una resina de melamina altamente reactiva en butanol²⁾ se pue

de obtener una laca blanca de baja viscosidad, al 80 %, que conduce a lacados de alto brillo, extraordinariamente adhesivos, resistentes al arañazo y elásticos.

5 El muy amplio espectro de compatibilidad de las resinas alquídicas descritas en la invención se demuestra mediante el siguiente ensayo de laca clara: Si la resina alquídica y la resina de melamina son compatibles entre si se pueden preparar revestimientos claros. Si los aglutinantes y la resina de melamina son incompatibles entre si, los revestimientos resultan opacos.
10

La proporción aglutinante/resina de melamina del ensayo de laca clara asciende a 4:1, las condiciones de cochuración con 30 - 120°C.

	Resina de melamina eterada con metanol 3)	Resina de melamina altamente reactiva 2)
15 Resina alquídica del ejemplo de la invención	clara	clara
Resina alquídica del ejemplo de la patente luxemburgesa 66506	clara	opaca

20 Contrario a la resina alquídica del ejemplo de la patente luxemburgesa las resinas alquídicas de la presente invención son compatibles con la resina de melamina altamente reactiva 2).

2) Producto de ensayo Maprenal 5527 de la firma Cassella Far-
25 bwerke Mainkur AG, Frankfurt.

3) Cymel 301 de Cyanamid Comp. Repres. Cyanamid GmbH, München.

Ejemplo 2

1340 partes de trimetilolpropano, 888 partes de anhídrido ftálico y 1112 partes de ácido graso de aceite de soja se esterifican a 220°C en una atmósfera de nitrógeno hasta un in-
30

dice de acidez de 3. Este condensado previo tiene una proporción molar V de ácido dicarboxílico condensado con relación a los polialcoholes condensados de 0,6.

5 3160 partes del precondensado se hacen reaccionar con 1116 partes de semiéster de ácido ciclohexanofáltico hasta un índice de acidez de 5 y una viscosidad de 100 seg (al 80 % en xileno, medido según DIN 53 211).

10 En esta última etapa se hacen reaccionar 4204 partes del producto de la segunda etapa con 296 partes de anhídrido ftálico bajo las condiciones de la formación de semiéster a un poliéster con un índice de acidez de 15,5 y una viscosidad de 95 seg (al 50 % en xileno) a 220°C.

15 La resina alquídica de la presente invención contiene condensado aproximadamente un 9 % de ciclohexanol con un contenido graso de aproximadamente un 25 %, un índice OH de 90 y un peso molecular de 1600.

20 De 200 partes de la solución al 50 %, 100 partes de dióxido de titanio y 35,7 partes de una solución al 70 % de una resina de melamina altamente reactiva en butanol ¹⁾ se puede obtener una laca blanca al 48 %.

25 El muy amplio espectro de compatibilidad de las resinas alquídicas descritas en la presente invención se demuestra mediante el siguiente ensayo de laca clara: Si la resina alquídica y la resina de melamina son compatibles se obtienen revestimientos claros. Si los aglutinantes y la resina de melamina son incompatibles entre sí, los revestimientos resultan opacos.

30 La proporción aglutinante/resina de melamina del ensayo de laca clara asciende a 4:1, las condiciones de cocuración son 30 - 120°C.

	Resina de melami na eterada con metanol 3)	Resina de melami na altamente reactiva 2)
	Resina alquídica del ejemplo de la invención	clara clara
5	Resina alquídica del ejemplo de la patente luxemburgesa 66506	clara opaca

Contrario a la resina alquídica del ejemplo de la pa-
tente luxemburgesa las resinas alquídicas de la presente in-
vención son compatibles con la resina de la melamina altamen-
te reactiva 2).

2) Producto de ensayo Maprenal 5527 de la Fa. Cassella Farb-
werke Mainkur AG, Frankfurt.

3) Cymel 301 de Cyanamid Comp. Repres. Cyanamid GmbH, München.

- N O T A -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así
como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar
que las disposiciones anteriormente indicadas, son suscep-
tibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su
principio fundamental. También se hace constar que el inven-
to corresponde a tres Solicitudes de Patentes, presentadas en
Alemania, con fechas y números siguientes: 18 de abril de
1,973, nº P 23 19 635.2; 13 de septiembre de 1.973, nº P 23
46 130.5 y 19 de febrero de 1.974, nº P 24 07 791.6, acogién-
dose 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 In-
vención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO DE OBTEN-
CION DE RESINAS ALQUIDICAS QUE CONTIENEN GRUPOS HIDROXILO; ca-
racterizándose por lo siguiente:

1º.- Procedimiento de obtención de resinas alquídicas

que contienen grupos hidroxilo, como aglutinantes para sistemas de lacas, caracterizado porque primeramente se prepara un precondensado con un índice de acidez inferior a 5, a partir de polialcoholes, ácidos dicarboxílicos y en caso dado ácidos monocarboxílicos, con una proporción molar entre ácidos dicarboxílicos y polialcoholes de 0,4 a 0,90, preferentemente 0,5 a 0,8, y, en una segunda etapa, se hace reaccionar el precondensado con un semiéster de ácido dicarboxílico y monoalcohol, preferentemente monociclohexilftalato, para formar un policondensado que aún contiene grupos hidroxilo libres, el cual se acidifica a continuación con un anhídrido de ácido dicarboxílico.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como monoalcohol se hace reaccionar aquellos que tienen de 1 a 3 átomos de carbono.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se efectúa en presencia de un disolvente, en una cantidad superior al 30% en peso.

4.- Procedimiento de obtención de resinas alquídicas que contienen grupos hidroxilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid 14 de Julio 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DÍAZ ACEBO Y MUEY

Abogados L. García Fernández