

439329

PATENTE DE INVENCION

Le A 15 648-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para preparar sistemas
de lacas de cochuración.

Int. Cl. ² :	C09D
-------------------------------	------

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,
residente en Leverkusen-Bayerwerk, Repú-
blica Federal Alemana.

La presente invención se refiere a un procedi-
miento para preparar sistemas de lacas de cochuración,
con alto contenido en sólidos, a base de poliésteres
conteniendo grupos carboxilo y grupos hidroxilo, y re-
sinas alquídicas que, como "diluyentes reactivos", con-
5.

tienen ϵ -caprolactonas y, como reticuladores, resinas de aminoplastos.

5. Los sistemas de lacas de cochuración con alto contenido en sólidos ya son conocidos. Así se describen, por ejemplo, en la publicación alemana DOS 2 253 300 sistemas de lacas conteniendo resinas de melamina, que, en caso dado, contienen poliésteres modificados con ácido graso y compuestos hidroxílicos de bajo peso molecular o monomoleculares, como mínimo con dos grupos hidroxilo por molécula. Estos
10. compuestos hidroxilo actúan como "diluyentes reactivos", es decir, estos le dan a la laca la viscosidad necesaria para su aplicación y son copolimerizados por la cochuración en el polímero correspondiente durante la reacción de reticulación. Estos pueden sustituir total o parcialmente los disolventes orgánicos volátiles tradicionales. Ejemplos de
15. compuestos hidroxilo adecuados son propandiol-1,2, dietilenglicol y glicerina.

Al emplear polioles como "diluyentes reactivos" existe el peligro de que, por un aumento del número de los
20. grupos hidroxilo en el aglutinante, se desarrolle una hidrofilia incrementada de la película de laca endurecida, que puede producir un empeoramiento en la calidad indeseado en las capas de lacas. Si bien se puede compensar un fenómeno de estos mediante un aumento de la proporción en agente
25. reticulador, esto implica, sin embargo, por regla general, una disminución de la elasticidad de la película.

Se ha descubierto ahora que mediante el empleo de ϵ -caprolactonas, preferentemente de ϵ -caprolactona insustituida, como "diluyentes reactivos", se obtienen valiosos
30. aglutinantes de lacas en las cuales no se presentan los pro-

5. blemas arriba descritos. Como la agrupación lactona se disocia sólo durante la reacción del "diluyente reactivo" con las funciones hidroxilo o carboxilo del poliéster o bien de la resina alquídica o de la resina aminoplasto, queda garantizado, en forma elegante, que el número total de grupos hidroxilo libres de los aglutinantes de la presente invención no son aumentados, tampoco durante el proceso de cochuración.

10. En base de las conocidas propiedades físicas y químicas de la ϵ -caprolactona hubiese sido de esperar, que bajo las condiciones del proceso de cochuración, se evaporase en medida considerable. Además era de esperar la unipolimerización de la lactona; las polilactonas, que así se formasen, hubiesen conducido en la mezcla con un gran número de poliésteres o bien de resinas alquídicas a unas lacas incompatibles y turbias.

15. Si bien las γ - y δ -lactonas, tales como la γ -butiro- y δ -valerolactona, bajo las condiciones de cochuración se evaporan en parte considerable, se ha descubierto sorprendentemente que las ϵ -caprolactonas, preferentemente la misma ϵ -caprolactona insustituida, en presencia de poliésteres o resinas alquídicas, terminan de reaccionar antes de que se puedan volatizar en mayores cantidades. Como

20. en el gas de salida de la cámara de cochuración, al emplear los sistemas de lacas de cochuración según la presente invención, sólo se ha podido demostrar $<1\%$ de la cantidad de caprolactona empleada, se ha de suponer que las ϵ -caprolactonas se han condensado casi cuantitativamente en las películas de laca.

30. El objeto de la presente invención es un procedi-

miento para preparar sistemas de lacas de cocharación con alto contenido en sólidos, caracterizado porque comprende mezclar, en presencia de pigmentos, materiales de carga y demás agentes auxiliares y aditivos,

5. A) de 65 a 85% en peso, referido a la suma de los componentes A y B, de un aglutinante, y con
- B) de 35 a 15% en peso, referido a la suma de los componentes A y B de una resina aminoplasto, componiéndose el aglutinante por
10. C) de 75 a 95% en peso, referido al componente A, de poliésteres (resinas alquídicas) conteniendo grupos hidroxilo y grupos carboxilo, en caso dado modificados con ácidos grasos, con pesos moleculares entre 600 y 5000 y
- D) de 25 a 5% en peso, referido al componente A, de ϵ -caprolactonas que en hasta 50 moles-% pueden estar sustituidas por compuestos hidroxilo de bajo peso molecular o monomoleculares como mínimo con dos grupos hidroxilo por molécula y pesos moleculares entre unos 66 y unos 600,
- 15.
20. Como resinas de aminoplasto B son adecuadas todas las resinas de melamina no eteradas o eteradas con monoalcoholes saturados con 1 a 4 átomos de carbono, tal y como se describen por ejemplo, en D.H. Solomon, The Chemistry of Organic Film-formers, 235-240, John Wiley and Sons, Inc. New York 1967. Estas resinas de melamina B se pueden sustituir, sin embargo, total o parcialmente por otros aminoplastos reticulantes, tal y como se describen, por ejemplo, en "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), tomo 14/2, 4ª edición, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963
- 25.
30. 319 y s., ó también por fenoplastos, tal y como se descri-

ben ibid. 193 y s.

5. Como componente C son adecuados los poliésteres libres de aceite o, preferentemente, los modificados con ácidos grasos (en la mayoría de los casos de aceites cortos) (en la mayoría de los casos de resinas alquídicas).

10. Bajo resinas alquídicas se entienden los poliésteres modificados con ácido graso obtenidos por policondensación, según procedimientos conocidos, de alcoholes y ácidos carboxílicos, de la clase definida por ejemplo, en Römpf's Chemielexikon, tomo 1, pág. 202, Franckh sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 1966, ó que se describen en D.H. Solomon, The Chemistry of Organic Film-formers, pág 75-101, John Wiley and Sons, Inc. , New-York 1967.

15. Ejemplos de alcoholes adecuados para la obtención de poliésteres o bien resinas alquídicas son los alcoholes mono- y polivalentes, especialmente los alcoholes di- a tetraivalentes, con 2 a 24 átomos de carbono, por ejemplo, sorbita, pentaeritrita, glicerina, trimetilopropano, trimetiloetano, 1,2,4-butantriol, 1,2,6-hexantriol, 20. etilenglicol, propandiol-1,2, propandiol-1,3, butandiol-1,2, butandiol-1,3, butandiol-1,4, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, hexandioles, tales como, por ejemplo, hexandiol-1,6, polihidrobisfenoles, bis-oxetilbisfenoles, 1,2-bis- [hidroximetil] - ciclohexano, 1,4-bis- [hidroximetil] -ciclohexano, 2,2-dimetilpropandiol-1,3, 2-etilhexandiol-1,3, ciclohexanodiol-1,2, 25. ciclohexandiol-1,4, adipinato de bisetilenglicol, hidroxipivalinato de neopentilglicol; alcohol bencílico, ciclohexanol y otros monoalcoholes con 1 a 6 átomos de carbono.

30. Alcoholes preferentes son trimetilopropano, gli-

cerina y pentaeritrita.

5. Como componentes ácidos, adecuados para la obtención de los poliésteres o bien resinas alquídicas C, sean mencionados, por ejemplo, los ácidos mono-, di- y tricarbóxicos aromáticos, cicloalifáticos o alifáticos saturados, preferentemente con 2 a 12 átomos de carbono, ó sus derivados formadores de éster, empleándose los ácidos tricarbóxicos, por regla general, en cantidades subordinadas; como ejemplos sean mencionados: ácidos ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetra- y hexahidroftálico, ácido endometilentetrahidroftálico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebáico; ácido trimelítico; ácido benzoico y sus derivados, tales como, por ejemplo ácido p-terc-butilbenzoico, ácido hexahidrobencico, ácido α -etilhexánico. El
10. más usual es el ácido ftálico.
- 15.

- En las resinas alquídicas empleadas para los agentes aglutinantes de lacas de la presente invención puede ascender la proporción en aceite, calculado como triglicérido y referido a la resina alquídica, a 0 a 60, preferentemente a 18 a 50, especialmente a 25 a 35% en peso, referido al componente C. Los ácidos grasos secadores y no secadores, que por lo general contienen 6 a 24 átomos de carbono, se pueden emplear bien como tales o en forma de sus glicerí-
20. teres (triglicéridos). Como adecuados son de mencionar los aceites vegetales y animales, grasas y ácidos grasos, tales como aceite de coco, de cacahuate, de ricino, de olivas, de soja, de linaza, de semillas de algodón, de alazor ó los ácidos grasos de estos aceites, el ácido ricinólico deshidratado, el ácido graso de aceite taloleico, los ácidos gra-
25. sos simplemente insaturados conjugados y insaturados isome-
30.

rizados, grasa de cerdo, sebo y aceites de hígado.

5. Los índices de acidéz de los poliésteres, o bien resinas alquídicas, del componente C. deberá encontrarse entre 5 y 40, preferentemente entre 15 y 30, los índices OH entre 40 y 140, preferentemente entre 60 y 100 y los pesos moleculares entre 600 y 5000, preferentemente entre 800 y 1500, determinándose el peso molecular medio como medio numeral osmométricamente por presión de vapor en dioxano y acerona (con valores diferentes se considera el más inferior como el correcto).
- 10.

- Bajo las ϵ -caprolactonas D se entenderán dentro del margen la presente solicitud las ϵ -caprolactonas alquil-sustituídas con 1 a 6, preferentemente 1 a 3 átomos de carbono en el resto alquilo, especialmente, sin embargo, la misma ϵ -caprolactonanin-sustituída.
- 15.

- Los compuestos hidroxilo D de bajo peso molecular o monomoleculares son los alcoholes di-, tri- y tetraivalentes con 2 a 24 átomos de carbono, por ejemplo, etilenglicol, propandiol-1,2, butandioles, adipatos de bisglicol, dietilenglicol y glicerina. Preferentemente se emplean sin embargo los polioles sólidos a temperatura ambiente, tales como, por ejemplo, neopentilglicol, trimetilolpropano, hexandiol-1,6, hidroxipivalinato de neopentilglicol.
- 20.

- Adicionalmente, a los sistemas de lacas de la presente invención se les pueden agregar hasta un 20% en peso, referido al componente A, de disolventes orgánicos usuales en la industria de las lacas, tales como bencina, aromatos, ésteres, cetonas y alcoholes.
- 25.

- Para la pigmentación de las lacas se pueden agregar, en cantidades de 0 a un 100% en peso, referido al com-
- 30.

ponente A, de pigmentos, tales como, por ejemplo, dióxido de titanio, hollín, talco, sulfato de bario, sulfato de zinc, cromato de estroncio, cromato de bario, rojo de molibdato, amarillo de óxido de hierro, rojo de óxido de hierro, negro de óxido de hierro, óxidos de hierro hidratizados, pero también pigmentos, tales como amarillo de cadmio, rojo de cadmio, así como pigmentos orgánicos y colorantes, y esto según los métodos conocidos y usuales en la práctica.

Además, a las lacas de la presente invención se les pueden agregar agentes auxiliares y aditivos tales como, por ejemplo, catalizadores, inhibidores, eluyentes, agentes matizantes, agentes antisedimentantes, agentes desespumantes, plastificantes y otros agentes y aditivos usuales en la industria de las lacas.

Los sistemas de lacas de cochuración de la presente invención, que permiten considerables ahorros en disolventes y en energía, se aplican, por lo general, según los métodos de aplicación usuales, tales como riego, pulverización, inmersión, con pincel, etc, generalmente en espesores de capa de 40 a 180 . El endurecimiento se efectúa por cochuración a temperaturas entre 80 y 280° C, preferentemente entre 100 y 140° C.

Mediante la presente invención se obtienen lacas que, además de las ventajas mencionadas, disponen de una muy buena capacidad formadora de película con bajas temperaturas de endurecimiento, excelente elasticidad, dureza y estabilidad, así como buenas propiedades de fluidez. Otra ventaja se obtiene si la combinación de la presente invención se aplica a sistemas de aglutinantes para lacas "high-solid" cuya base son los poliésteres o resinas alquídicas

en la zona de los límites de peso molecular bajo de 600 a 1500. Tales combinaciones se pueden elaborar totalmente sin adición de un disolvente volátil.

5. Las partes mencionadas en los ejemplos siguientes son partes en peso, los porcentajes % en peso.

Ejemplo 1

10. De 11328 partes de glicerina, 16384 partes de anhídrido de ácido ftálico, 1796 partes de ácido adípico, 13678 partes de ácido graso de aceite de soja, 3050 partes de etilenglicol, 6002 partes de ácido benzoico se preparan, por esterificación a 220° C en una atmósfera de nitrógeno, una resina alquídica con un índice de acidéz de aproximadamente 2 que, en una ulterior etapa, se hace reaccionar con 3292 partes de anhídrido ftálico de manera que se forma una resina
15. alquídica de soja con un contenido en aceite de aproximadamente un 28%, un índice de acidez de unos 25 y una viscosidad correspondiente a un tiempo de salida de unos 90 segundos, medido al 60% en xileno (DIN 53211).

20. De 90 partes de la resina alquídica, 18 partes de ϵ -caprolactona y 10 partes de acetato de etilenglicol se prepara una mezcla que contiene aproximadamente un 10% de disolvente volátil. Mediante adición de 18 partes de una resina de metilolmelamina eterada con metilo, líquida, al 98 - 100%, a esta mezcla se obtiene una laca clara con una viscosidad de unos 6700 cP a 20°. Esta laca se puede endurecer mediante la adición de cantidades catalíticas de ácido p-toluenosulfónico a 125°C en el plazo de 30 minutos a una película clara, no amarilleante, con dureza de uña, elástica y brillante.

30.

Ejemplo 2

5. De 90 partes de la resina alquídica descrita en el ejemplo 1, 12,4 partes de -caprolactona, 5,6 partes de neopentilglicol y 10 partes de etilglicolacetato se prepara una mezcla que contiene un 9 - 10% de disolvente volátil.

10. Mediante adición de 18 partes de una resina de metilolmelamina eterada con metilo, líquida, al 98 - 100%, a esta mezcla se obtiene una laca clara con una viscosidad de unos 8200 cP a 20°C. Esta laca se puede endurecer bajo adición de cantidades catalíticas de ácido p-toluenosulfónico a 125°C en el plazo de 30 minutos a una película clara, no amarilleante, con dureza de uña, elástica y brillante.

15.

NOTA

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 Alemania con el N° P 24 33 489,2 de 12 de Julio de 1974, 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: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR SISTEMAS DE LACAS DE COCHURACION, caracterizándose por lo siguiente:

20.

25.

1.- Procedimiento para preparar sistemas de laca de cochuración, con elevado contenido en sólidos, caracte-

- rizado porque comprende mezclar, en presencia de pigmentos, alto contenido en sólidos, caracterizado porque comprende mezclar, en presencia de pigmentos, materiales de carga y demás agentes auxiliares y aditivos,
5. A) de 35 a 15% en peso, referido a la suma de los componentes A y B, de un aglutinante, y con
- B) de 35 a 15% en peso, referido a la suma de los componentes A y B de una resina aminoplasto, componiéndose el aglutinante por
10. C) de 75 a 95% en peso, referido al componente A, de poliésteres (resinas alquídicas) conteniendo grupos hidroxilo y grupos carboxilo, en caso dado modificados con ácidos grasos, con pesos moleculares entre 600 y 5000 y
- D) de 25 a 5% en peso, referido al componente A, de ϵ -caprolactonas que en hasta 50 moles-% pueden estar sustituidas por compuestos hidroxilo de bajo peso molecular o monomoleculares como mínimo con dos grupos hidroxilo por molécula y pesos moleculares entre unos 66 y unos 600,
- 15.
20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque adicionalmente se mezcla hasta un 20% en peso, referido al componente A, de disolventes de laca orgánicos usuales.
25. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como componente C se mezcla una resina alquídica ricínica 6 de soja con contenidos en aceite entre un 25 y 35% en peso, referido al componente C, índices de acidez entre 15 y 30 e índices OH entre 60 y 100.
30. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el componente B total o parcialmente se substituye por otros aminoplastos reticulantes.

5.- Procedimiento par preparar sistemas de lacas de cochuración, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de 12 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11 DIC. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

M. GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ

Dr. Firmador: L. Gasta Fernández

