

~~440.267~~

440.267



Int. Cl.: <u>C09D</u>

PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 15 938-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

Perfeccionamientos en la obtención de lacas de
cochuración acuosas.

=====

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residen
te en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alema-
na.

=====

Los aglutinantes diluibles con agua, como
base para los sistemas de laca, separados de las dis-
persiones frecuentemente por la formulación "aglutin-
nantes hidrosolubles", adquieren cada vez mas impor-
tancia para la obtención de lacas de cochuración.



Para hacer hidrosolubles los productos de partida de las lacas, tal y como estan representados, por ejemplo, por las resinas alquídicas, sin ulteriores agentes auxiliares, esto es, solo por neutralización de los grupos carboxilo libres en posición final o en posición lateral, se han de preparar polímeros con índices de acidez muy elevados (Patente británica 356 738). Esto tiene sin embargo la desventaja de que los grupos carboxilo aun están presentes en los revestimientos endurecidos, lo que repercute negativamente en la estabilidad a los agentes atmosféricos y en la estabilidad a la corrosión.

No han faltado ensayos para obtener revestimientos resistentes a los agentes atmosféricos y a la corrosión a partir de sistemas acuosos. Así, a las soluciones de resinas alquídicas se les ha agregado glicerina y después se ha seleccionado la temperatura de cochuración tan alta, de manera que la glicerina por esterificación provocase una reticulación con los grupos carboxilo de la resina alquídica (Patente británica 422 130).

El efecto reductor de la viscosidad de la caprolactama, como diluyente reactivo, es conocido en la química de los isocianatos (K. Wagner, *Angewandte Makromolekulare Chemie* 37 (1974) nº 538, pág. 59 y s.). Tales productos de poliadiación de diisocianato se emplean como materiales espumados y medios de recubrimiento. Debido a la alta reactividad de estos sistemas se elaboran sin embargo en la técnica de las lacas en forma de lacas de 2 componentes. Esta forma de elaboración es, sin embargo, desventajosa en muchos casos, en los cuales numerosas tonalidades de color han de estar simultáneamente disponibles y se han de almacenar durante largo tiempo.



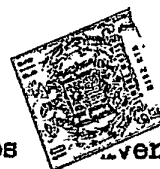
Existía sin embargo la necesidad de desarrollar las lacas de
cochuración de un solo componente, acuosas, por ejemplo exce-
lentemente introducidas en la industria del automóvil, con
resinas de aminoplastos como componente de reticulación tam-
bién pobres en disolventes orgánicos evaporables.

Las lacas de cochuración diluibles con agua, hoy
día usuales, se diferencian de los sistemas anteriores en que
tienen índices de acidez lo más bajos posible (alrededor de
50), altos índices de hidroxilo y se endurecen por reticula-
ción con resinas de aminoplasto. La reticulación con amino-
plastos, comienza ya a temperaturas alrededor de 100°C (paten-
te austriaca 180 407).

Para mejorar la solubilidad de las resinas, bajar la
viscosidad de las soluciones de laca acuosas, así como para
optimizar la duración de las soluciones acuosas, ha demostrado
ser conveniente emplear simultáneamente alcoholes, ésteres,
cetonas, que sean miscibles con agua, como disolventes auxi-
liares.

Frecuentemente se emplea como disolvente auxiliar
etilenglicolmonobutiléter (Patente francesa 1 369 013). Bajo
las condiciones de endurecimiento descritas abandonan estos
disolventes la película en su totalidad o tan ampliamente que
estos sistemas de laca acuosas, según el contenido en tales
disolventes orgánicos, solamente se pueden endurecer bajo pér-
didas en disolventes orgánicos.

A las soluciones de laca acuosas también se les han
agregado ya alcoholes polivalentes, hidrosolubles, de difícil
volaticidad, que reducen la sensibilidad al oxígeno de las so-
luciones y durante el proceso de cochuración son de tan difí-
cil volaticidad que se mantienen en los revestimientos, pueden



5. dese denominar tales productos sustitutivos de los ven-
tes como diluyentes reactivos. Estos sistemas tienen, sin em
bargo, la desventaja de que sus condiciones de endurecimiento,
con 140 a 180°C, son relativamente desfavorables (vease publi
cación alemana DOS 1 929 593, Ejemplos).

10. Sorprendentemente se ha descubierto ahora que se
pueden obtener sistemas de lacas acuosos muy reactivos, con
propiedades técnicas de lacas especialmente favorables y sin
grandes contenidos en disolventes aromáticos, si a los agluti
nantes se les agrega ϵ -caprolactama.

El objeto de la invención son, por lo tanto, lacas
de cochuración acuosas con un contenido en diluyente reacti
vo, caracterizadas porque contienen el diluyente reactivo
 ϵ -caprolactama.

15. Otro objeto de la invención son las lacas de cochu
ración acuosas a base de mezclas de aglutinantes, conteniendo
grupos carboxilo y grupos hidroxilo, diluibles con agua, pre
ferentemente poliésteres y resinas de melamina diluibles con
agua, y 1 - 60 % en peso de diluyente reactivo miscible con
20. agua, en caso dado en combinación con pigmentos y hasta un
20 % en peso de disolventes orgánicos diluibles con agua, ca
racterizadas porque el diluyente reactivo contiene ϵ -capro
lactama.

25. Un objeto preferente de la invención son las lacas
de cochuración acuosas a base de mezclas de A) 20 - 80, pre
ferentemente 30 - 80 % en peso, referido a la suma de los
componentes A-D, de polímeros conteniendo grupos carboxilo,
o bien carboxilato, y grupos hidroxilo, preferentemente po
liésteres o bien resinas alquídicas, B) 5 - 40, preferente
30. mente 10 - 35 % en peso, referido a la suma de los componen-



tes A-D, de resinas de aminoplasto diluibles con agua, re-
culantes, C) 1 - 60, preferentemente 5 - 20 % en peso, refe-
rido a la suma de los componentes A-D, de diluyente reactivo
miscible con agua, D) 0 - 20 % en peso, referido a la suma de
5 los componentes A-D, de disolvente orgánico diluible con agua
asi como, en caso dado, E) pigmentos y/o ulteriores agentes
auxiliares y aditivos, caracterizadas porque el diluyente
reactivo contiene ξ -caprolactama.

Las lacas de cochuración acuosas pueden contener
10 de un 10 a 95 % en peso, referido a las lacas de cochuración
acuosas, de agua, de un 90 a 5 % en peso, referido a las la-
cas de cochuración acuosas, de la mezcla de los componentes
A a D y, adicionalmente, en caso dado, pigmentos y/o ulterio-
res agentes auxiliares y aditivos en las cantidades usuales.

Es sorprendente y no se podía prever que la ξ -ca-
15 prolactama, de tan buena disolución en agua y condensable a
través de su función N-H, contraria a los agentes auxiliares
de solución usuales, se pueda mantener en el revestimiento ba-
jo las condiciones de cochuración. Además era especialmente
20 sorprendente que los revestimientos a base de las lacas de
cochuración de la presente invención suministren valores de
protección contra los agentes atmosféricos y la corrosión tan
sorprendentemente buenos. Esto resultó sorprendente, espe-
cialmente debido a que la ξ -caprolactama se disuelve sorpren-
25 dentemente bien en agua, las poliuridas preparadas de ξ -ca-
prolactama tienen una alta recepción de agua y se consideran
como poco resistentes a la corrosión.

Además hubiese sido de esperar de un diluyente reac-
30 tivo monofuncional, en comparación con los alcoholes poliva-
lentes polifuncionales, que en la reticulación con resinas de



aminoplasto diesen un empeoramiento de las propiedades técnicas de la laca, ya que los reactantes monofuncionales reducen la densidad de la reticulación, lo que por regla general conduce a disminuciones en la dureza, elasticidad y estabilidad de los revestimientos.

Sorprendentemente, los sistemas de laca de la presente invención son capaces de suministrar revestimientos muy duros con tendencia a la fragilación extraordinariamente reducida y una tendencia al amarilleamiento sorprendentemente baja. También los lacados de cochuración altamente pigmentados, para lo cual son especialmente adecuados los sistemas de la presente invención, se destacan además por unas superficies especialmente lisas de buena fluidez.

Para la obtención de las lacas de cochuración de la presente invención son especialmente adecuadas las resinas alquídicas diluibles en agua o bien los poliésteres libres de aceite diluibles en agua. La ϵ -caprolactama demuestra ser, como diluidor reactivo, también adecuado en otros sistemas de laca diluibles con agua siempre que los componentes reticulantes sean resinas de aminoplasto, tales como resinas de melamina o resinas de úrea.

A continuación se entienden bajo "poliéster" los poliésteres libres de ácido graso y de aceite, bajo "resinas alquídicas" los poliésteres modificados con ácido graso o aceite.

Bajo resinas alquídicas y poliésteres se entienden los policondensados obtenidos por policondensación, según procedimientos conocidos, de alcoholes y ácidos carboxílicos, de la clase tal y como se definen por ejemplo en Römpp's Chemielexikon, tomo 1, pág. 202, Frankh'sche Verlagsbuchhandlung,



Stuttgart ó se describen en D.H.Solomon, The Chemistry of Organic Filmformers, pág. 75 - 101, John Wiley & Sons Inc., New York, 1967.

5 Alcoholes adecuados para la síntesis de las resinas alquídicas y poliésteres son los alcoholes alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos con 1 - 6, preferentemente 1 - 4 grupos OH enlazados a átomos de carbono, no aromáticos, y 1 - 24 átomos de carbono por molecula, por ejemplo glicoles, tales como etilenglicol, propilenglicol, butandioles, hexandioles; 10 éteralcoholes, tales como di- y trietilenglicoles; bisfenoles oxietilados; bisfenoles perhidrogenados; además, trimetiloletano, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritrita, dipentaeritrita, manita y sorbita; los alcoholes monovalentes, interruptores de cadena, tales como propanol, butanol, 15 ciclohexanol y alcohol bencílico.

Los componentes ácidos adecuados para la síntesis de las resinas alquídicas o bien poliésteres son los ácidos carboxílicos alifáticos, cicloalifáticos, saturados o insaturados y/o aromáticos polibásicos, preferentemente los ácidos 20 di-, tri- y tetracarboxílicos, con 2 - 12 átomos de carbono por molécula o sus derivados esterificables (por ejemplo, anhídridos y ésteres), por ejemplo, anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, anhídrido de ácido tetrahidro- y hexahidroftálico, anhídrido de ácido 25 melítico, anhídrido de ácido piromelítico, anhídrido de ácido maléico, ácido adípico y anhídrido de ácido succínico, además, los ácidos halogenados, tales como ácidos cloroftálicos y ácido het.

30 Ácidos monocarboxílicos adecuados para la obtención de los poliésteres o bien resinas alquídicas son los ácidos



5 monocarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos saturados o insaturados y/o aromáticos, con 6 - 24 átomos de carbono por molécula, tales como ácido benzoico, ácido butilbenzoico, ácido toliíico, ácido hexahidrobenczoico, ácido abietínico, ácido láctico, así como los ácidos grasos y los ésteres de los mismos, tales como aceite de linaza, aceite de soja, aceite de madera, aceite de alazor, aceite de ricino, aceite ricinénico, aceite de semilla de algodón, aceite de cacahuete, ácido graso taloléico, ácido graso de aceite de linaza, ácido graso de 10 aceite de soja, de madera, de alazor y de ricino, y los productos obtenidos de aceites naturales insaturados o de ácidos grasos por conjugación o isomerización; ácidos grasos saturados adecuados son, por ejemplo, los ácidos grasos de coco y el ácido α -etilhexánico.

15 El peso molecular de los poliésteres y resinas alquídicas, determinado como medio numeral, asciende a 2000 - 10.000 (hasta pesos moleculares de 5000 determinado osmométricamente por presión de vapor en dioxano y acetona, considerándose en valores diferentes el mas inferior como el correcto; 20 con pesos moleculares superiores a 5000 determinado osmométricamente por membrana en acetona).

Los poliésteres y las resinas alquídicas se obtienen, en forma en si conocida, por condensación según los procedimientos usuales.

25 Por lo general se dejan reaccionar aquí las mezclas de los productos de partida a temperaturas entre 140 - 250^oC en una atmósfera de gas protector, por ejemplo, N₂, bajo disociación de agua hasta que se haya alcanzado el índice de acidez deseado.

30 Poliésteres y resinas alquídicas especialmente ade-



cuados son, por ejemplo, los polisemiésteres de poliéster, tal y como se obtienen por una reacción en dos etapas de resinas alquídicas conteniendo grupos hidroxilo o poliésteres y anhídridos de ácido (Publicación alemana DAS 1 519 146),
5 (dándose especial preferencia a los polisemiésteres del ácido tetrahidroftálico. También en los sistemas de aglutinantes secadores al aire, que son adecuados para una reacción con resinas de aminoplasto, ó en los productos de partida para lacas "coil-coating" desarrolla el diluyente reactivo de ξ -caprolactama sus ventajosas propiedades (Publicación alemana
10 DOS 1 917 162).

Además, o en lugar, de los poliésteres se pueden emplear también resinas de acrilato, resinas epóxido, poliuretanos y/o poliésteres diluibles en agua.

15 Como resinas de aminoplasto sean consideradas, por ejemplo, los productos de condensación de melamina-formaldehído ó úrea-formaldehído. Las resinas de melamina son todos los condensados de melamina-formaldehído no eterados o eterados con monoalcoholes con 1 a 4 átomos de carbono tradicionales, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente francesa 943 411 ó en D.H. Solomon, The Chemistry of Organic Film
20 formers, 235 - 240, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967. Las resinas de melamina se pueden sustituir, sin embargo, también total o parcialmente por otros aminoplastos reticulantes, tal y como se describe, por ejemplo, en "Methoden der
25 Organischen Chemie" (Houben-Weyl) tomo 14/2 parte 2, 4ª edición, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, 319 y sig.

Como disolventes orgánicos, diluibles en agua, sean mencionados los etilenglicolmonoalquiléteres usualmente empleados, tales como etilenglicolmonometil-, -etil-, y -butiléter;
30



los alcoholes, ésteres, cetonas, alcoholes cetónicos y éteres inferiores.

Además de los diluyentes reactivos, según la presente invención, se pueden emplear también otros polialcoholes miscibles con agua, incorporables en cantidades entre 0 y 10 % en peso, referido a las lacas. Tales polialcoholes son, por ejemplo, glicoles, eterglicoles y glicerina.

Los grupos ácidos libres de los poliésteres y resinas alquídicas se neutralizan totalmente, por lo general, por bases inorgánicas u orgánicas. En muchos casos se puede lograr, sin embargo, ya con un grado de neutralización de un 70 a 80 % una solubilidad en agua suficiente. Bases adecuadas son, por ejemplo, amoniaco, aminas primarias, secundarias y terciarias, tales como etilamina, dietilamina, trietilamina, dimetiletanolamina, mono- di- y trietanolsmina, dimetilamino- propanol y, en caso dado, hidróxidos alcalinos.

Si las lacas de coohuración de la presente invención se emplean sin embargo en el terreno, especialmente preferente, de las lacas de coohuración altamente pigmentadas, tal y como se utilizan como capas intermedias en la industria del automóvil, se recomienda emplear como diluyente reactivo exclusivamente ϵ -caprolactama en combinación con los poliésteres de poliéster, como aglutinante, ya que estos sistemas tienden menos a correrse en las superficies verticales y aportan una capa de laca más gruesa.

Para regular la viscosidad se recomienda en muchos casos emplear simultaneamente reducidas cantidades de disolventes auxiliares. Tales disolventes auxiliares son, por ejemplo, alcoholes monovalentes, tales como etanol, isopropanol, butanoles; glicolmonoalquiléter. Las lacas que con-



tienen isopropanol en combinación con ϵ -caprolactama tienen un comportamiento de fluidez especialmente favorable.

Además de los aditivos mencionados, las lacas de cochuración de la presente invención pueden contener los aditivos usuales, agentes auxiliares de las lacas y pigmentos. Como pigmentos se pueden emplear los pigmentos en general usuales en la industria de las lacas, tales como dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cromo, sulfuro de zinc, hollín, bronce de aluminio, así como materiales de carga, tales como ácido silícico o sulfatos.

Las lacas se aplican sobre los objetos a recubrir según los procedimientos usuales, tales como pulverización, inmersión, riego, a brocha, o por el procedimiento "coil-coat" y se cochuran a temperaturas desde unos 80 hasta unos 260°C.

Las partes y porcentajes mencionados en los ejemplos siguientes son partes en peso y porcentajes en peso.

Obtención de un poliéster A diluible en agua

De 663 partes de trimetilolpropano, 553 partes de pentaeritrita, 537 partes de ácido benzoico y 1301 partes de anhídrido de ácido ftálico, así como 1847 partes de aceite de ricino se prepara en una atmósfera de nitrógeno bajo reesterificación, esterificación y deshidratación del aceite de ricino a 260°C una resina alquídica de ricineno con un contenido en aceite de ricineno de un 34 %, que en una reacción, a continuación, con anhídrido de ácido tetrahidrofúmico a 160°C se transforma en un polisemiéster con un índice de acidez de 48, una viscosidad correspondiente a un tiempo de salida de 105 segundos (DIN 53211, al 50 % en xileno) y un índice hidroxilo calculado de 62.

Como resina de melamina diluible con agua B se emplea una



resina de metilolmelamina metilada (Resimene 730, producto comercial de la firma Monsanto).

Ejemplo 1

2520 partes del poliéster A se disuelven en 1080 partes de ξ -caprolactama y 400 partes de isopropanol.

De 33,3 partes de esta solución, con un contenido en poliéster de un 63 % y un contenido en sustancia formadora de película de un 90 % (incluyendo el diluyente reactivo ξ -caprolactama), se prepara una laca diluida en agua de la siguiente composición:

33,30 partes de solución de aglutinante

1,39 partes de dimetiletanolamina

2,59 partes de resina de melamina B, disuelta al 90 % en isopropanol

12,65 partes de dióxido de titanio Rutilo

1,43 partes de negro de óxido de hierro

1,50 partes de cromato de estroncio

0,30 partes de dióxido de silicio, altamente disperso (Aerosil)

12,92 partes de espato pesado natural

33,92 partes de agua.

Esta laca se ajusta con 19,16 partes de agua a una viscosidad de elaboración correspondiente a un tiempo de salida de 53 segundos (DIN 53 211). Su contenido teórico en sólidos asciende a un 56,3 %. La comprobación del residuo de cochuración mediante calentamiento durante una hora a 120°C de una muestra de 60 g de laca sobre una tapa de chapa de 21 cm de diámetro, da un contenido en sólidos efectivo de un 56,3 %.

Además del residuo de cochuración se comprobó por

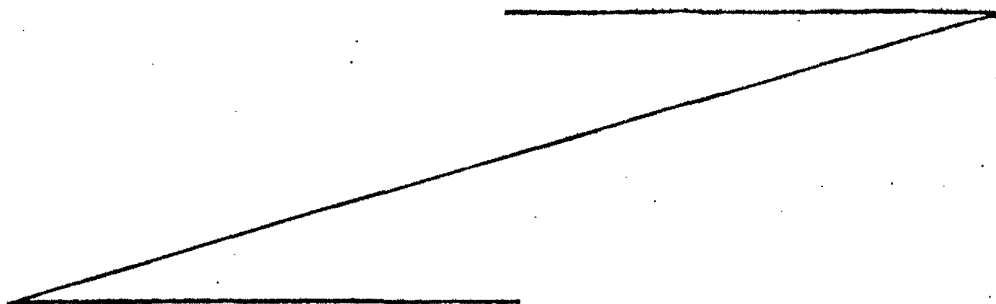


análisis de cromatografía de gas la pérdida por cochuración calentando una muestra de la laca en un sistema cerrado y recogiendo las partes volátiles en agua. La comprobación de la solución dió una pérdida en caprolactama de aproximadamente un 1 %.

Los lacados aplicados por pistola pulverizadora sobre metal dan, también al aplicar sobre superficie perpendiculares, capas de laca impecables sin tendencia a escurrir que, en estado endurecido (30 minutos/120°C), aun dieron espesores de capa de 50 - 60 μ . Los lacados tenían una superficie especialmente lisa, buena adhesión sobre el metal y elasticidad.

Ejemplo 2

Del poliéster A y de la resina de melamina B se preparó una laca de cobertura con la ϵ -caprolactama como diluyente reactivo, y en ensayos comparativos se sustituyó la ϵ -caprolactama por otros diluyentes reactivos (ensayo comparativo D) o por un aditivo de actuación como disolvente (ensayo comparativo C). Las lacas tenían por lo demás la misma composición y contenían, además de la resina de melamina B, como pigmento, dióxido de titanio (Rutilo) en cantidades de un 10 % referido al contenido en aglutinante y diluyente reactivo. Los lacados cochurados (30 minutos/120°C), tenían las siguientes propiedades:





Ensayo comparativo C

Partes

Aglutinante	Poliéster A	21
Reticulador	Resina de melamina B	20 %
	sobre A	
Disolvente reactivo	-	
Disolventes volátiles	Etilenglicolmonobutiléter	9
	Isopropanol	3,3
Grado de brillo de los revestimientos (Gardner 200)		89
Amarilleamiento (El repcho)		74
Dureza al péndulo		108 seg.

Bajo una cocción de 30 Min/150°C

Amarilleamiento		47
Dureza al péndulo		130 seg.



Ensayo comparativo D		Ejemplo según la invención	
	Partes		Partes
Poliéster A	21	Poliéster A	21
Resina de melamina B	20 %	Resina de melamina B	20 %
	sobre A		sobre A
Glicerina	9	Caprolactama	9
-		-	
Isopropanol	3,3	Isopropanol	3,3
4		80	
83		86	
51 seg.		85 seg.	
70		76	
102 seg.		130 seg.	

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.

5

REIVINDICACIONES

5 1.- Perfeccionamiento en la obtención de lacas de
cochuración acuosas, caracterizados por una base de mezclas
para lacas, compuestas por: A) 20 - 80% en peso, referido a
la suma de los componentes A-D, de polímeros conteniendo gru-
pos carboxilo, o bien carboxilato, y grupos hidroxilo; B) 5
40% en peso, referido a la suma de los componentes A-D, de re-
sinas aminoplasto reticulantes, diluibles en agua; C) 1 - 60%
10 en peso, referido a la suma de los componentes A-D, de dilu-
yentes reactivos miscibles con agua; D) 0 - 20% en peso, re-
ferido a la suma de los componentes A-D, de disolventes orgá-
nicos diluibles con agua así como, en caso dado, E) pigmentos
y/o ulteriores agentes auxiliares y aditivos; se hace reac-
cionar con un diluyente reactivo que contiene ϵ -caprolactama,
15 mediante adición de este segundo a la mezcla base.

2.- Perfeccionamientos en la obtención de lacas de
cochuración acuosas, tal y como queda sustancialmente descri-
to en la presente Memoria.

20 Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

15 FEB. 1977

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GONZÁLEZ ACEVEDO Y WISBEY
Firmados L. Gascón Fernández