

44 1322

PATENTE DE INVENCION

Le A 15 985-Sp

Int. Cl.: <u>C08G</u>

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR AGLUTINANTES DILUIBLES CON AGUA

=====

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

=====

Las resinas alquídicas de
secado al aire, solubles en agua, ya son conocidas
desde hace tiempo. Según la patente francesa nº
1.369.013, por ejemplo, dichas resinas se pueden
5 producir haciendo reaccionar resinas alquídicas

con cantidades de anhídridos de ácidos carboxílicos polibásicos, de tal modo que se forman resinas con índices de acidez superiores a 50. Aunque las resinas de este tipo pueden ser también de secado al aire, se considera mejor, en vistas de sus elevados índices de acidez, producir lacas de coherencia reticulantes con resinas de melamina a partir de las mismas (página 3, columna de la izquierda, párrafo tres).

La Offenlegungsschrift alemana número 1.916.972, describe resinas de poliuretano, de secado al aire, solubles en agua, que se distinguen por el hecho de que son polioles de bajo peso molecular, modificados con ácidos grasos y extendidos con isocianatos. Esta variación se dice mejora la resistencia de unión de los sistemas de secado al aire (página 10, párrafo 2). Para obtener este resultado, se requiere un proceso de producción complicado, que comprende en total por lo menos tres etapas diferentes, debido primero, principalmente, a que ha de producirse un producto preliminar y la resina resultante debe extenderse a continuación con isocianatos y hacerse reaccionar finalmente con anhídridos. Para obtener una mejora adicional, se considera también necesario la modificación con resinas fenólicas reactivas con aceites, tales como resoles butilfenólicos, implicando otra etapa de proceso (véase página 6, párrafo 3, y página 7, párrafos 2 y 3). Las resinas de poliuretano así obtenidas incrementan la absorción de agua de los sistemas de resinas alquídicas convencionales (página 11, párrafo 2). En el caso de mezclas de este tipo con resinas alquídicas convencionales, esto puede ser una propiedad valiosa para el lacado de sustratos humedecidos por pulverización, aunque en ciertos casos, en donde se utilizan aglutinantes de este tipo como

únicos aglutinantes, este caracter hidrofílico constituye mas bien una desventaja a la hora de proteger el sustrato.

5 Por otro lado, las resinas alquídicas - totalmente condensadas han sido tambien extendidas adicionalmente por medio de poliisocianatos, en otra etapa de proceso, y producidos a continuación semiésteres con el fin de obtener mejores sistemas de secado al aire (Offenlegungsschrift alemana nº 1.917.162).

10 Desafortunadamente, ésta medida viene atendida por la desventaja de que resulta difícil de realizar una reacción con isocianatos, siendo también difícil mantener la consistencia, requerida de nuevo para obtener revestimientos a prueba de agua.

15 Finalmente, cuando se llevó a cabo el cambio de situación hacia resinas alquídicas solubles en agua, de aceites cortos, se encontró que era necesario, además de la modificación con isocianatos, modificar los ácidos grasos por reacción con resinas fenólicas, de nuevo con el objeto de mejorar la resistencia al agua de los sistemas de este tipo (patente belga nº 803,346). Por consiguiente, fue particularmente sorprendente y de ningún modo noticiable, el que fuera tambien posible, mediante una reacción particularmente simple que implica solo dos etapas, sin necesidad de cualquier modificación uretánica complicada adicional, obtener aglutinantes que proporcionen composiciones de laca a prueba de agua, totalmente secante, con una gran reproducibilidad.

25 En consecuencia, la presente invención se relaciona con un procedimiento para la producción de aglutinantes diluibles con agua, basados en resinas alquídicas

30

de aceites cortos, de secado al aire, acidificadas por la formación de semiésteres con anhídridos de ácidos dicarboxílicos con resinas alquídicas que tienen índices de acidez de 30 a 70, preferiblemente de 42 a 48, e índices hidroxilo de 40 a 120 y un contenido en ácidos grasos insaturados naturales de 15 a 50, preferiblemente 20 a 34% en peso, y de un resol fenólico modificado con resinas naturales, co-condensado, en una cantidad de 2 a 10% en peso, caracterizado porque (1) la composición molar de la resina alquídica, antes de la formación de semiésteres, corresponde a una relación polialcohol/ácido policarboxílico (anhídrido)/ácido monocarboxílico de 1:(0,5-1):(0,3-1) y (2) se co-condensan, en una sola etapa de proceso, los polialcoholes, ácidos policarboxílicos, respectivamente sus anhídridos, ácidos monocarboxílicos y resinas fenólicas, seguido solo por la formación de semiésteres con anhídridos de ácidos dicarboxílicos.

Por el término resinas alquídicas ha de entenderse policondensados producidos mediante la policondensación de alcoholes y ácidos carboxílicos, según los métodos conocidos del tipo definido en Römpf's Chemielexikon, Vol. 1, página 202, Franckh'sche Verlagsbuchhandlung Stuttgart, 1966 ó descrita, por ejemplo, por D.H. Solomon, The Chemistry of Organic Film Formers, páginas 75-101, J. Wiley & Sons Inc., New York, 1967.

Polialcoholes adecuados para la preparación de las resinas alquídicas, son los alcoholes alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos que contienen de 1 a 6, preferiblemente de 1 a 4 grupos hidroxilo unidos a átomos de carbono no aromáticos, glicoles tales como etilenglicol, propilenglicol, butanodiolos; éter-alcoholes tales como dietilen-

y trietilenglicoles; bisfenoles oxietilados, bisfenoles perhidrogenados; trimetileetano, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, dipentaeritritol, manitol y sorbitol.

Componentes ácidos adecuados para la preparación de las resinas alquídicas, son los ácidos carboxílicos polibásicos, alifáticos, cicloalifáticos saturados o insaturados y/o aromáticos, preferiblemente ácidos carboxílicos di-, tri- y tetrabásicos que contienen de 4 a 12 átomos de carbono por molécula y sus derivados esterificables (por ejemplo anhídridos o ésteres); por ejemplo anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, anhídrido de ácido tetrahydro- y hexahidroftálico, anhídrido de ácido trimelítico, anhídrido de ácido piromelítico, anhídrido de ácido maleico, ácido adípico y ácido succínico, así como ácidos halogenados, tales como ácido cloroftálico y ácido Het.

Ácidos monocarboxílicos adecuados para la preparación de las resinas alquídicas son los ácidos monocarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos saturados e insaturados y/o aromáticos, que contienen de 6 a 24 átomos de carbono por molécula, tales como ácido benzoico, ácido butilbenzoico, ácido tolílico, ácido hexahidrobenczoico, ácido abiético, así como ácidos grasos naturales insaturados y sus ésteres, tales como aceite de linaza, aceite de soja, aceite de madera, aceite de girasol, aceite de ricino deshidratado y aceite de ricino, aceite de algodón, aceite de nuez molturada, ácidos grasos de tall-oil, ácido graso de aceite de linaza, los ácidos grasos de aceite de soja, de aceite de madera, de aceite de cártamo y aceite de ricino y aceite de ricino deshidratado y productos obtenidos a partir de ácidos

naturales insaturados o ácidos grasos por conjugación o isomerización. Ácidos grasos saturados adecuados son, por ejemplo, aceite de coco y ácido α -etilhexanoico.

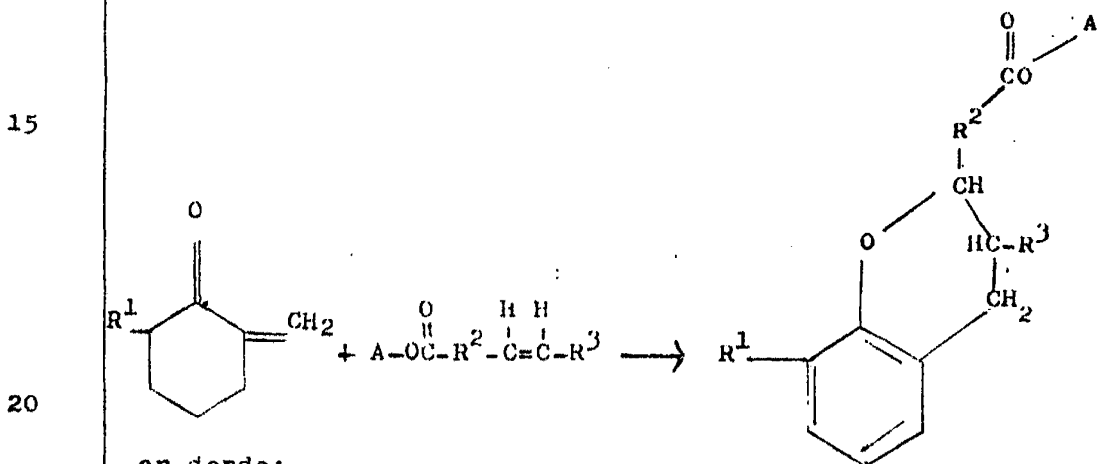
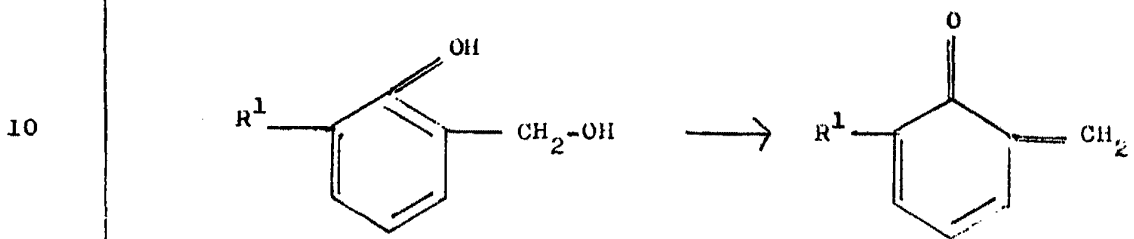
5 El peso molecular, estimado como promedio en número, de las resinas alquídicas, es de 1000 a 10.000, preferiblemente de 1000 a 5000 (los pesos moleculares inferiores a 5000, estimados por osmosis de presión de vapor en dioxano y acetona; si ambos valores difieren entre sí, se considera el valor inferior como el más exacto; los pesos
10 moleculares superiores a 5000, se estimaron por osmosis de membrana en acetona).

Las resinas fenólicas, modificadas con resinas naturales, adecuadas, son los productos de reacción de colofonia y resoles, opcionalmente esterificados con
15 polialcoholes, que se conocen en la literatura como Albertol. Los resoles son las resinas fenólicas que pueden producirse bajo condiciones ácidas a partir de fenol y formaldehído (Hultsch, Chemie der Phenolharze, Springer-Verlag 1960, páginas 157 y seq).

20 Anhídridos de ácidos dicarboxílicos adecuados para la formación de semiésteres son, por ejemplo, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido maleico y preferiblemente anhídrido de ácido tetrahidroftálico.

25 La producción se lleva a cabo exclusivamente sobre la base del principio de producción simplificada de la co-condensación directa, con agitación en una atmósfera de gas inerte, de polialcoholes, ácidos carboxílicos y derivados fenólicos, a temperaturas de reacción que oscilan
30 generalmente entre 180 y 270°C, preferiblemente entre 240 y

250°C y mas especialmente a una temperatura de reacción de 260°C. Puede suponerse que las porciones de resina fenólica no tomarán parte exclusivamente en la reacción de policondensación, pero tambien interactuarán a través de las reacciones de adición con los dobles enlaces de los ácidos grasos insaturados. Las reacciones de este tipo tienen lugar según las siguientes ecuaciones modelos:



en donde:

R¹ = radical de una resina fenólica modificada con resina natural

R² = radical alifático

R³ = radical alifático

A = radical de resina alquídica (A-OH = resina alquídica)

Los sistemas de anillos crománicos de este tipo son entonces constituyentes, unidos por condensación a través de enlaces carbonados, del revestimiento de resina alquídica secante.

Tras completarse la reacción, la mezcla de reacción se enfría normalmente y el semiéster se forma en la fase de enfriamiento a unos 160-120°C, por adición de un anhídrido de ácidos dicarboxílico, preferiblemente anhídrido de ácido tetrahidroftálico.

Los grupos ácidos libres de las resinas alquídicas son normalmente neutralizados de forma completa mediante bases inorgánicas u orgánicas. En muchos casos, sin embargo, las resinas alquídicas son suficientemente solubles en agua si se neutralizan en una cantidad de 70 a 80%. Bases adecuadas son, por ejemplo, amoníaco, aminas primarias, secundarias y terciarias, tales como etilamina, dietilamina, trietilamina, dimetiletanolamina, mono-, di- y trietanolamina, dimetilaminopropanol y opcionalmente hidróxidos alcalinos.

Las resinas alquídicas obtenidas según el proceso de la invención, que han sido parcial o totalmente neutralizadas, pueden mezclarse con disolventes auxiliares, orgánicos, diluibles en agua, tales como, por ejemplo, alcoholes monohídricos tales como etanol, isopropanol, butanoles; etilenglicol monoalquiléteres tales como etilenglicol monometil, monoetil y monobutileter, cetonas tales como acetona, metiletilcetona; cetoalcoholes y éteres alquídicos cíclicos, tal como tetrahidrofurano.

Los aglutinantes obtenidos según el proceso de la invención son extremadamente adecuados como bases para barnices protectores de primers para superficies metálicas.

La invención se ilustra, pero no se limita, por lo siguientes ejemplos, en los cuales las partes y

porcentajes anotadas se expresan en peso.

EJEMPLO 1

Se produce una resina alquídica a partir de 1667 partes de aceite de linaza, 425 partes de pentaeritritol, 1000 partes de trimetilolpropano, 185 partes de ácido graso de aceite de linaza, 457 partes de ácido benzóico, 1201 partes de anhídrido de ácido ftálico y 15 partes de una resina fenólica modificada con resina natural que tiene una gama de fusión de 118 a 130°C y un índice de acidez inferior a 20 (nombre registrado Albertol 626L, producto de la firma Hoechst AG, Werk Albert), por policondensación a 260°C hasta que se forma una resina con una viscosidad correspondiente a un tiempo de flujo de 88 segundos (70% en dimetilformamida, estimada según DIN 53 211). La resina así formada se convierte a continuación en un polisemiéster con un índice de acidez de 45, por adición de 464 partes de anhídrido de ácido tetrahidroftálico a 130°C. Esta resina alquídica, con un contenido en aceite del 30% y un contenido en resina fenólica de 2,8%, se disuelve para formar una solución al 88% en etilenglicol monobutiléter, seguido por la preparación de una forma comercial, diluible en agua, de esta solución. Tiene la siguiente composición:

- 124,5 partes de la solución al 88%,
- 5,0 partes de etilglicol,
- 45,0 partes de isopropanol,
- 8,8 partes de trietilamina, y
- 16,7 partes de agua.

Con la receta anterior se prepara una laca clara a partir de esta solución, que tiene un contenido en aglutinante del 55%:

53,90 partes de la forma comercial al 55%,

44,90 partes de agua y

1,20 partes de solución de naftenato de (1:2 en xileno con
Co-Pb-Mn

un contenido metá-
lico de 1,5% de
Co, 22% de pb, 1,5%
de Mn)

5

100,00 partes

10

Las lacas que contienen estos aglutinan-
tes muestran un comportamiento de secado favorable, secan
totalmente y proporcionan revestimientos de laca, elásticos,
sorprendentemente a prueba de agua, de elevada resistencia
de unión.

15

EJEMPLO 2

Las lacas mencionadas en la siguiente
tabla son ensayadas como lacas claras de acuerdo con el ejem-
plo 1. El ensayo de secado sobre placas de cristal, produce
los siguientes resultados:

20

Aglutinante	Aglutinante según la in- vención (Ejemplo 1)	Aglutinante modificado con isocianato según DT-OS 1.917.162	Resina alquídica modificada con isocianato y re- sina fenólica, según BE-PS 803.346
-------------	--	--	--

25

contenido en aceite	30 %	50 %	24%
tiempo de secado en horas a tem- peratura am- biente	7 h	5,5 h	5 h
secado com- pleto después de 24 horas	0-	0-	0
Resistencia al agua después de 24 horas de en- sayo del taco	1 h sin cambio	1,5 h sin cambio	1 h sin cambio

30

5 El ensayo comparativo demuestra que, incluso en ausencia de la modificación con isocianato que necesita de otras etapas de proceso, es posible obtener lacas diluibles en agua, valiosas, que proporcionan buenos acabados para lacas. En consecuencia, los ejemplos correspondientes a la técnica anterior más próxima, se eligen de la literatura de patente conocida. Las diferencias en los valores individuales son atribuibles al hecho de que en cada caso no se describieron como ejemplos aglutinantes comparables con los mismos contenidos en aceite.

10 El ensayo comparativo con las resinas alquídicas modificadas con isocianatos o isocianatos y resinas fenólicas, producidas por el proceso de etapas múltiples, demuestra que es posible, utilizando las resinas alquídicas modificadas con resinas fenólicas y libres de isocianato, más fácilmente producidas, según la invención, obtener acabados de lacas equivalentes, incluso sin la modificación con isocianato, ateniéndose a las etapas de proceso según la invención.

20 N O T A

=====

25 Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarse 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 nº P 24 46 439.9 de 28 de Septiembre de 1.974; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se so-

30

licita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR AGLUTINANTES DILUIBLES CON AGUA;
caracterizándose por lo siguiente:

5
10
15
20

1. Procedimiento para preparar aglutinantes diluibles con agua, a base de resinas alquídicas secantes al aire, de aceite corto, acidificadas por la formación de semiésteres con anhídridos de ácidos dicarboxílicos con resinas alquídicas que tienen índices de acidez de 30 a 70 e índices hidroxilo de 40 a 120 y un contenido en ácidos grasos insaturados naturales de 15 a 50% en peso y de una resina resólica fenólica modificada con resina natural co-condensada en una cantidad de 2 a 10% en peso, caracterizado porque 1) la composición molar de la resina alquídica antes de la formación del semiéster corresponde a una relación polialcohol/ácido policarboxílico (anhídrido)/ácido monocarboxílico de 1: (0,5-1) : (0,3-1), y 2) se co-condensan, en una sola etapa del proceso, polialcoholes, ácidos policarboxílicos o bien sus anhídridos, ácidos monocarboxílicos y resinas fenólicas, seguido sólo por la formación de semiésteres con anhídridos de ácidos dicarboxílicos.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el semiéster de resina alquídica contiene de 20 a 34% del componente ácido graso secante.

25

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el semiéster de resina alquídica tiene un índice de acidez de 42 a 48.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la condensación se efectúa a una temperatura de 180 a 270°C.

30

5. Procedimiento según cualquiera de las rei-

vindicaciones anteriores, caracterizado porque el anhídrido de ácido dicarboxílico es anhídrido de ácido tetrahidroftálico.

5

6. Procedimiento para preparar aglutinantes diluibles con agua, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid, 19 ENE. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

L. GOMEZ ACEBS Y MOUT
F. Firmador L. Gomez Fernández

