

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ES	11 21 23	NUMERO 446806	13 A1
		FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES 31 NUMERO 75.11199	32 FECHA 10 de abril de 1975	33 PAIS Francia
47 FECHA DE PUBLICACION	53 CLASIFICACION INTERNACIONAL C09D	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
63 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE BARNICES 17 FEB. 1977		
71 SOLICITANTE DE RHONE-POULENC INDUSTRIES CONCEDIDA		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 22, avenue Montaigne, 75-Paris (8ème).		
72 INVENTOR (ES)		
73 AGENTES		
84 REPRESENTANTE D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET		

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de barnices a base de resina poliéster que no enverdecen en la polimerización.

5 Se sabe que los barnices a base de resina poliéster, cuya polimerización es efectuada en presencia de compuestos del cobalto como acelerador de descomposición del iniciador, presentan una coloración verde después de la polimerización a temperatura ambiente. Esta coloración es debida a la oxidación del cobalto divalente en cobalto trivalente por el
10 iniciador presente. A fin de eliminar esta coloración, ha sido propuesto añadir reductores como el ácido fosforoso o sus ésteres, el ácido láctico, el ácido fórmico, el octoato de zinc, pero estos productos presentan el inconveniente de disminuir fuertemente la reactividad de la resina y se reco-
15 mienda, para remediarlo, acoplar estos reductores con tri-fenil-fosfina-arsina, -estibina.

El procedimiento de la invención evita estos inconvenientes y permite preparar de forma simple resinas poliésteres cuya reactividad no es prácticamente modificada por el
20 tratamiento, que dan barnices que no enverdecen durante la polimerización.

Según la invención, el procedimiento consiste en preparar una resina poliéster copolimerizable a temperatura ambiente bajo la acción de iniciador, por policondensación de
25 al menos un diol con uno o varios ácidos o anhídridos policarboxílicos no saturados, disolución del policondensado formado en un monómero vinílico reticulante que contiene al menos un inhibidor, y adición de un compuesto del cobalto y se caracteriza porque un reductor se forma in situ durante
30 la policondensación por reacción de un compuesto de magnesio

sobre los reactivos en presencia.

Por compuestos de magnesio, se entiende el magnesio, los óxido, hidróxido y sales, tales como, entre otros el acetato.

5 Estos compuestos reaccionan con los reactivos formando el medio reaccional de la policondensación. Deben ser introducidos en el medio antes de que el 75 % aproximadamente en peso del policondensado se forme. Por razones de comodidad, se les introduce generalmente al mismo tiempo que los reactivos, antes del comienzo de la policondensación. Durante 10 la policondensación efectuada preferentemente a temperaturas comprendidas entre 160 y 230°C, los compuestos reaccionan y forman funciones reductoras que forman parte de la cadena del policondensado. Por este motivo el reductor no tiene 15 incidencia alguna sobre la reactividad de la resina poliéster. Las cantidades de compuestos del magnesio a poner en práctica son comprendidas entre 0,01 y 0,1 % en peso de la mezcla reaccional. Cantidades superiores al 0,1 % no aportan mejoras y presentan el inconveniente de ser perjudiciales para la estabilidad del policondensado, pudiendo provocar un fraguado en masa en el reactor. 20

El policondensado es un producto clásico de la preparación de las resinas poliésteres copolimerizables a temperatura ambiente. Se obtiene de forma habitual haciendo reaccionar al menos un diol con uno o varios ácidos o anhídridos 25 policarboxílicos no saturados en α , β y eventualmente uno o varios ácidos o anhídridos policarboxílicos saturados.

Como diol, se puede citar: etileno-glicol, propileno-glicol, dietileno-glicol, trietileno-glicol, tetraetileno-glicol, neopentilglicol, buteno-glicol, dipropileno-glicol, 30

trimetilpentanodiol, trimetilpropanodiol, 1,6-hexametileno-
diol, bisfenol A hidrogenado y sus derivados.

Estos dioles son puestos en práctica solos o en mezcla
entre sí o con otros polioles como el glicerol, trimetilpro-
5 pano, pentaeritritol.

Los ácidos y anhídridos policarboxílicos no saturados
en , son representados más particularmente por los áci-
dos y anhídridos maléico, itacónico y los ácidos fumérico,
mesacónico.

10 Entre los ácidos y anhídridos policarboxílicos satura-
dos, se pueden citar los ácidos y anhídridos succínico, me-
tilsuccínico, adípico, sebácico, ortoftálico, tetrahidrof-
tálico, hexahidroftálico, trimélico y el ácido isoftálico.

15 Como monómero vinílico reticulante, se puede poner en
práctica por ejemplo: estireno, α / β -metilestireno, derivados
clorados del estireno, viniltolueno, divinilbenceno cianura-
to de triálilo, acrilatos de metacrilatos de alquilo infe-
riores cuyo número de átomos de carbono no sobrepasa de 6,
dimetilacrilato de butanodiol-1,3, acetato, propionato y pi-
20 valato de vinilo.

El monómero vinílico reticulante se emplea en las pro-
porciones generalmente admitidas en la preparación de las
resinas poliésteres copolimerizadas, es decir 20 a 50 % en
peso para 80 a 50 % en peso de policondensado.

25 A fin de asegurar la conservación de la solución antes
de la copolimerización, se añade uno o varios inhibidores
de polimerización elegidos entre los inhibidores clásicos,
como los fenoles sustituidos o no, tales como el metileno
2,2'-bis metil 4 terciobutil 6 fenol, los polifenoles susti-
30 tuidos o no, el paraterciobutil-catecol, la hidroquinona, el

éster monometílico o monoetilico de la hidroquinona, la benzoquinona, la toluhidroquinona, la terci-butil-2 hidroquinona.

5 Estos inhibidores son añadidos en proporciones comprendidas entre 20 y 500 ppm en peso de la resina poliéster copolimerizable.

10 Pueden igualmente ser puestos en práctica estabilizantes clásicos de las resinas poliésteres, entre los que se pueden citar: el cobre y sus sales, como por ejemplo el nafatenato, el acetyl-acetato, el octoato, en proporción que puede alcanzar 3 ppm de cobre con respecto a la resina poliéster; las sales de amonio cuaternario tales como, entre otras, el oxalato o el maleato de trimetil-bencil amonio, el bromuro de cetil dimetilamonio, en proporción que puede alcanzar 15 1000 ppm de la resina poliéster.

20 En el momento del empleo de la resina poliéster como barniz, la copolimerización del policondensado con el monómero vinílico reticulante se obtiene por la presencia de al menos un iniciador de polimerización a temperatura ambiente, representado por los peróxidos e hidroperóxidos orgánicos clásicos tales como los hidroperóxidos de cumeno, de ciclohexanona, metiletilcetona, metilisobutilcetona.

25 Las cantidades de iniciadores puestas en práctica son del orden de 0,5 a 4 % en peso con respecto a la resina poliéster. Estos iniciadores son puestos en contacto con la resina poliéster según cualesquiera procedimientos conocidos y en particular por el procedimiento del "fondo reactivo", es decir por aplicación sobre la superficie a barnizar de una solución de iniciador en uno o varios disolventes volátiles, tales como: acetato de etilo, acetato de butilo, ben-

30

ceno, tolueno, secado y después aplicación del barniz.

5 La descomposición de los iniciadores es acelerada por la presencia de compuestos del cobalto, productos clásicos en la preparación de los barnices y entre los que se pueden citar los naftenato, octoato, octanoato, acetilacetato, acetilacetato de cobalto empleados generalmente en solución en el ftalato de butilo, ftalato de dioctilo, white spirit e incorporados a la resina poliéster a razón de 0,01 a 0,2 % en peso de cobalto con respecto a la resina poliéster.

10 Cuando la resina poliéster a obtener debe tener una gran reactividad, puede ser ventajoso añadirla uno o varios aceleradores adicionales, como, por ejemplo, los ésteres acetocéticos, los derivados de la ciclopentanona o de la resorcina, la acetilacetanilida, la tiourea, en cantidad que va hasta el 2 % en peso con respecto a la resina poliéster.

15 Además de los constituyentes esenciales, es posible añadir al barniz preparado según la invención adyuvantes conocidos tales como parafina, lubricantes, pigmentos, colorantes.

20 La mezcla de los diferentes constituyentes que forman el barniz, copolimeriza rápidamente, desde el momento mismo que está en presencia del iniciador, para dar revestimientos de coloración rosa.

25 Los barnices preparados según la invención son utilizados en la industria de la construcción y más particularmente del mueble.

A continuación se da a título indicativo pero no limitativo, ejemplos de realización de la invención.

Ejemplo 1

30 En un reactor, se introducen:

- 59 g de anhídrido maléico,
- 59,2 g de anhídrido ftálico,
- 38 g de propileno-glicol,
- 31 g de etileno-glicol
- 0,09 g de óxido de magnesio.

5

La mezcla reaccional es calentada hasta 230°C para eliminar el agua de reacción.

Después del enfriamiento, 70 partes de policondensado obtenido son dispuestas en 30 partes de estireno y la solución es estabilizada por adición de 70 ppm de hidroquinona.

10

Para obtener un barniz, 100 partes de resina son diluidas en 20 partes de estireno a fin de obtener una solución cuya viscosidad es de 1,2 poises; solución a la que se añade 0,1 partes de parafina, y 1 parte de una solución de octoato de cobalto al 6 % en peso de metal en ftalato de dioctilo.

15

Sobre el barniz obtenido se determina:

- la estabilidad a 40°C y a temperatura ambiente, manteniendo el barniz a estas temperaturas, hasta el fraguado en gel;

20

- la reactividad enluciendo un panel de contrachapado de una capa de fondo reactivo, constituido por una solución de hidropéroxido de ciclohexanona al 30 % en peso de acetato de butilo, a razón de 20 g/m² de solución y después de una capa de barniz a razón de 250 g/m² y anotando el tiempo del comienzo de gelificación;

25

- la coloración del barniz después de la polimerización.

Los resultados obtenidos están referidos en el cuadro 1, comparativamente a los resultados obtenidos con un barniz

30

a base del mismo policondensado, pero sin óxido de magnesio.

CUADRO 1

Ejemplos	Estabilidad		Reactividad mm	Coloración
	ambiente mes	40° días		
Comparativo	3,5	25	9	verde
1	3,5	28	8	rosa

5 Se comprueba que el reactor formado in situ durante la policondensación mejora la coloración, pero no tiene prácticamente influencia sobre la estabilidad y la reactividad de la resina.

Ejemplo 2

10 Se repite el ejemplo 1, pero en la policondensación se sustituyen los 59,2 g de anhídrido ftálico por 44,5 g de anhídrido ftálico y 14,5 g de ácido adípico. Además, en la resina poliéster obtenida, se añaden 1 % de acetilacetanilida, 1 ppm de cobre en forma de naftenato y 1000 ppm de maleato de trimetil bencil amonio.

15 El barniz obtenido presentó las características siguientes:

- estabilidad a la temperatura ambiente: 3 meses,
- estabilidad a 40°C: 1 mes
- reactividad 3 mm 15 a
- coloración rosa pálido.

20 Si el mismo ensayo es efectuado introduciendo el óxido de magnesio cuando el 95 % del policondensado ha sido formado, la coloración del barniz es verde.

Ejemplos 3 a 5

Se repite el ejemplo 2 con diferentes proporciones de óxido de magnesio, 90 ppm de monoter-ciobutil hidroquinona en lugar de la hidroquinona,

5 Las cantidades de óxido de magnesio y los resultados de los ensayos de estabilidad, reactividad, y coloración se resúmen en el cuadro 2. En este cuadro figuran igualmente los resultados obtenidos con la misma resina que no contiene óxido de magnesio.

10 Ejemplo 6

En un reactor, se introducen:

- 65 g de anhídrido maléico,
- 44,5 g de anhídrido ftálico y
- 76 g de propileno-glicol.

15 La mezcla reaccional es calentada a 180°C. Después de 1 hora de reacción, se añaden 0,09 g de óxido de magnesio y se continúa la reacción a la misma temperatura durante 4 horas.

20 70 partes del policondensado obtenido se disuelven en 30 partes de estireno y se añade a la solución 80 ppm de terciobutil hidroquinona, 150 ppm de metileno 22'bis metil 4 terciobutil 6 fenol, 2 ppm de cobre en forma de naftenato, 200 ppm de bromuro de cetil dimetilamonio y 200 ppm de tiourea.

25 El barniz, preparado como en el ejemplo 1, posee las características siguientes:

- estabilidad a temperatura ambiente: 2 meses
- estabilidad a 40°C: 20 días
- reactividad: 5 mn 30 s
- 30 - coloración rosa.

CUADRO 2

Ejemplos	Mg O % de la mezcla reaccional	Estabilidad		Reactividad mn, s	Coloración
		ambiente mes	40°C días		
Comparativo	0	1	10	8	verde claro
3	0,05	3	30	3,15	rosa pálido
4	0,07	3	30	3,15	" "
5	0,1	2	15	5	" "

5 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.

REIVINDICACIONES

10 1.- Procedimiento de preparación de barnices, según el cual una resina poliéster, copolimerizable a temperatura ambiente bajo la acción de iniciador, se obtiene por policondensación de al menos un diol con uno o varios ácidos o anhídridos policarboxílicos no saturados, disolución del policondensado formado en un monómero vinílico reticulante que
15 contiene al menos un inhibidor y adición de un compuesto del cobalto, caracterizado porque un reductor se forma in situ durante la policondensación por reacción de un compuesto del magnesio con los reactivos en presencia.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de magnesio está representado por magnesio, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio y sales

de magnesio.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de compuesto de magnesio a poner en práctica está comprendida entre 0,01 y 0,1 % en peso de la mezcla reaccional.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto del magnesio se introduce en la mezcla reaccional antes de que el 75 % en peso del policondensado se forme.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la resina poliéster contiene 20 a 50 % en peso de monómero vinílico reticulante y 80 a 50 % en peso de policondensado.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el inhibidor se elige entre los fenoles o polifenoles sustituidos o no, el paraterciobutilcatecol, la hidroquinona y sus derivados y representa 20 a 500 ppm de la resina poliéster.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el iniciador de polimerización es un peróxido o hidroperóxido orgánico utilizado en cantidades del orden de 0,5 a 4 % en peso con respecto a la resina poliéster.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto del cobalto es un naftenato un octoato, un octanoato, un acetilacetato, un acetilacetonato, puesto en práctica a razón del 0,01 al 0,2 % en peso de cobalto con respecto a la resina poliéster.

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque estabilizantes, aceleradores adicionales y otros adyuvantes se añaden a la resina poliéster.

10.- Procedimiento de preparación de barnices, 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, - 8 ABR. 1976

RHONE-POULENC INDUSTRIES

GOMEZ ACEDES Y MATEO

D. P. Firmado: L. Casala Fernández

