



19 ES	11 21	NUMERO 463351	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION 19 OCT. 1977	

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
P 26 47 314.3	20 de Octubre de 1976	República Federal Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09D	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGLUTINANTES PARA LACAS SECADORAS AL AIRE		
71 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk República Federal Alemana		
72 INVENTOR (ES)		
Rolf Dhein Lothar Fleiter		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
Gomez-Acebo		

La invención se refiere a aglutinantes de lacas secadoras al aire de copolímeros de estireno (met)acrilatos y glicidil-(met)acrilato, que después de la copolimerización se esterifican con un 20 - 50 % de mezclas de ácidos grasos secadores y, a continuación, se hacen reaccionar con anhídrido de ácido tetrahidroftálico, componiéndose los ácidos grasos secadores de A) un 10 - 50 % en peso de ácidos grasos secadores isomerizados con un contenido de un 30 - 75 % en peso de ácidos grasos insaturados dos y/o tres veces conjugados, y B) de un 0 - 15 % en peso de ácidos grasos secadores, naturales y los semiésteres tienen preferentemente índices de acidez de 5 - 15.

Ya se conoce reaccionar los copolímeros de estireno y glicidilmetacrilato con ácidos grasos secadores bajo adición de los grupos carboxilo del ácido graso a los grupos epóxido del copolímero y emplear los productos de reacción obtenidos como aglutinantes de lacas secadoras al aire (véase la patente británica 767 476).

También se conoce emplear los copolímeros de glicidil(met)acrilato y monómeros de vinilo o vinilideno reaccionados con ácidos grasos secadores como aglutinantes de lacas secadoras al aire. Bajo monómeros de vinilo o bien vinilideno se entienden viniltolueno, (met)acrilonitrilo y (met)acrilato (véase patente británica 793 776).

Según las dos patentes británicas, antes mencionadas, se pueden emplear como ácidos grasos secadores los del aceite de linaza, del aceite de ricino deshidratado, del aceite de madera chino y otros. Mientras el ácido graso de aceite de linaza prácticamente no contiene enlaces dobles conjugados, tienen los ácidos grasos del aceite de ricino deshi-

dratado un 72 - 98 % de ácidos C_{18} -grasos dos veces insaturados, de los cuales, sin embargo, en promedio solo un 25 % están conjugados, y los ácidos grasos del aceite de madera chino aproximadamente un 80 % de ácido eleostrearico que contienen hasta un 100 % de enlaces dobles conjugados (D. Hummel: Kunststoff-, Lack- und Gummi-Analyse, 1958, págs. 94 - 97).

Una gran desventaja de los aglutinantes de la patente británica consiste en la falta de brillo de las lacas pigmentadas, originado por la insuficiente humectación de los pigmentos.

Para evitar este defecto se preparan según la publicación alemana DOS 1 720 697 copolímeros de como mínimo un monómero de vinilo y como mínimo un comonómero conteniendo grupos epóxido, se esterifican con ácidos grasos secadores y los grupos hidroxilo formados en la esterificación se hacen reaccionar con un anhídrido de ácido dicarboxílico a agrupaciones semiéster, donde, para lograr un efecto suficiente, se necesitan índices de acidez entre aproximadamente 20 y aproximadamente 60, referido al aglutinante.

Como ácidos grasos secadores se recomiendan los del aceite de linaza, aceite de soja, aceite de semilla de algodón, aceite de alazor y aceite de semilla de girasol, que prácticamente no contienen, o bien tienen solo un contenido muy reducido de ácidos grasos conjugados. Como anhídridos del ácido dicarboxílico entran en consideración los anhídridos de ácido dicarboxílico alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos. Los aglutinantes así modificados presentan una recepción y humectación muy buena de los pigmentos, presentan un secado rápido, unos tiempos de secado relativamente constantes y buena elaborabilidad industrial a lacas dando películas con buena elasticidad y dureza. Como muchas lacas secadoras al aire pre

sentan las lacas terminadas, sin embargo, la tendencia durante su almacenamiento en latas a una indeseada formación de piel y a espesamientos, precisando de la adición de un medio para evitar la formación de la piel. Aquí conduce la adición de un medio para evitar la formación de piel, también con iguales condiciones de secado, a un fuerte retraso en el secado, por lo que tales aglutinantes no resultan adecuados para la obtención de lacas secadoras al aire.

Productos con el mismo mecanismo de secado se describen también en la publicación alemana DOS 2 247 146. Aquí se intentan obtener acrilatos modificados con ácido graso con resina alquídica de propiedades similares empleando, en lugar del estireno económico, los alquilestirenos como monómeros, debiéndose sin embargo llevar la formación del semiéster tan alta que, como se indica en los ejemplos, resultan índices de acidez de como mínimo 16. Tales productos pueden contener también ácidos grasos de ricinos y ácido linólico industrial, considerándose su grado de conjugación como alto. Sin embargo es conocido que el ácido linólico industrial contiene solo huellas de ácido graso conjugado y el ácido ricínico, en promedio, solo un 30 % en peso de ácido conjuénico. Así se emplean también en el ejemplo 7 solo un 10 % en peso de ácido conjuénico (Publicación alemana DOS 2 247 146).

El cometido de la presente invención es modificar los aglutinantes, secadores al aire de la publicación alemana DOS 1 720 697 de manera que además de una muy buena recepción y humectados de los pigmentos, resulte una elaborabilidad industrial a lacas muy buena, una alta dureza y buena elasticidad, así como un alto brillo de la película secada, también después de agregar un agente para evitar la formación

de piel, bajo condiciones de secado unos tiempos de secado constantes.

El cometido se soluciona seleccionando copolímeros especiales según la publicación alemana DOS 1 720 697, que se esterifican con mezclas especiales de ácidos grasos secadores, naturales e isomerizados, y a continuación se hacen reaccionar con un anhídrido de ácido dicarboxílico seleccionado, esto es, anhídrido de ácido tetrahidroftálico.

No era en forma alguna evidente el emplear mezclas de ácidos grasos secadores con un contenido bastante alto en ácido grasos de conjueno para alcanzar una estabilidad de los tiempos de secado en presencia de un agente para evitar la formación de piel, pues de los aceites conjuénicos, y con ello también de los correspondientes ácidos grasos, solo era conocido que secan más rápidamente que los aceites isolénicos o bien los correspondientes ácidos grasos (véase Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie (1966), tomo 17, pág. 177, Konjuenöle, párrafo 2º). El problema a resolver era, sin embargo, menos la reducción de los tiempos de secado que la estabilización de los tiempos de secado de la laca terminada después de la adición del agente evitador de la formación de piel. Este efecto no era de prever. Además, con un contenido alto en unidades de ácido grado conjuénico en el aglutinante se ha de contar con un considerable empeoramiento del cuadro de propiedades de las películas, pues era conocido que para todos los aceites conjuénicos es típica la formación de flores de hielo o bien el arrugado de las películas (véase Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie (1966), tomo 17, pág. 771, Konjuenöle, párrafo 2º). Finalmente, no era de prever que especialmente el anhídrido del ácido tetra-

hidroftálico fuese especialmente adecuado para la formación de semiésteres dentro de los límites de índice de acidez especialmente seleccionados de 5 - 15. Otros anhídridos de ácidos dicarboxílicos, tales como, por ejemplo, anhídrido de ácido ftálico ó anhídrido de ácido maléico, así como otros márgenes de índice de acidez empeoran especialmente la despegabilidad de la película secada.

Objeto de la invención son, por lo tanto, aglutinantes de lacas secadoras al aire de copolímeros de unidades copolimerizables de

20 - 55 % en peso de estireno,

5 - 30 % en peso de glicidil(met)acrilato, y

0 - 50 % en peso de como mínimo un éster de ácido (met)acrílico con 1 - 10 átomos de carbono en el componente alcohólico

que están esterificados con un 22 hasta 50 % en peso de ácidos grasos, referido al copolímero y ácidos grasos secadores y anhídrido de ácido dicarboxílico, hasta el índice de acidez < 10 y los grupos hidroxilo así formados reaccionados con anhídrido de ácido dicarboxílico, caracterizado porque como ácidos grasos secadores, referido al copolímero y a los ácidos grasos secadores y anhídrido de ácido dicarboxílico, se emplean

0 - 15 % en peso de ácidos grasos secadores naturales, y

10 - 50 % en peso de ácidos grasos secadores isomerizados, debiendo ascender la suma de los porcentajes contenidos a 22 hasta 50 % en peso, conteniendo un 30 hasta 75 % en peso de los ácidos grasos secadores isomerizados enlaces dobles conjugados, y componiéndose los anhídridos de ácido dicarboxílico de un 0,5 hasta 3 % en peso, referido a los componentes to-

tales del aglutinante, de anhídrido de ácido tetrahidroftálico, o de sus isómeros o mezclas de estos anhídridos.

Preferentemente se componen los copolímeros de unidades copolimerizadas de

- 5 20 - 45 % en peso de estireno
- 10 - 25 % en peso de acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo o de sus mezclas, y
- 10 - 30 % en peso de como mínimo un éster del ácido acrílico o metacrílico con 1 - 4 átomos de carbono en el componente alcohol.

Preferentemente se esterifican los copolímeros con un 25 hasta 40 % en peso de ácidos grasos secadores hasta un índice de acidez < 10 y, preferentemente se emplean como ácidos grasos secadores, referido al copolímero y ácidos grasos secadores y anhídrido de ácido dicarboxílico

- 15 0 - 10 % en peso de ácidos grasos secadores naturales y
- 25 - 40 % en peso de ácidos grasos secadores isomerizados, ascendiendo la suma de estos porcentajes a un 25 hasta 40 % en peso, presentando un 40 - 60 % en peso de los ácidos grasos secadores isomerizados enlaces dobles conjugados.

Preferentemente se hacen reaccionar estos copolímeros modificados con ácido graso con un 0,5 - 3 % en peso de anhídrido de ácido tetrahidroftálico a semiésteres con el índice de acidez preferente de 5 - 15.

25 Acidos grasos secadores naturales con, por ejemplo los ácidos grasos del aceite de linaza, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de semilla de algodón, aceite de cacahuete, aceite de tal y aceite de alazor, en su composición natural, es decir, estos ácidos grasos secadores naturales re-

30 presentan mezclas de ácidos grasos saturados, sencillamente

5 y/o varias veces insaturados, con propiedades secadores, poseyendo los ácidos grasos varias veces insaturados esencialmente enlaces dobles aislados. Por ejemplo, los ácidos grasos de los aceites anteriormente mencionados tienen aproximadamente la siguiente composición en % en peso:

		Aceite de linaza	Aceite de soja	Aceite de girasol	Aceite de semilla de algodón	Aceite de cacahuete	Aceite de Tal	Aceite de alazor
Acido mirístico	(C ₁₄)	0.2	-	-	3.3	0.5	-	0.1
Acido palmítico	(C ₁₆)	5.6	6.5	3.5	19.9	7.8	4.6	4.5
Acido esteárico	(C ₁₈)	3.5	4.5	2.9	1.3	3.1	4.6	2.0
Acido araquico	(C ₂₀)	0.6	0.7	0.6	0.6	2.4	-	0.4
Acido behénico	(C ₂₂)	-	-	-	-	3.1	-	0.4
Acido lignocérico	(C ₂₄)	0.1	-	0.4	-	1.1	-	-
Acido oléico	(C ₁₈)	21.0	33.5	34.1	29.6	56.0	30	20
Acido linólico	(C ₁₈)	24.0	52.5	58.5	45.3	26.0	24	70
Acido linolénico	(C ₁₈)	45.0	2.3	-	-	-	8	3

Los ácidos grasos secadores, naturales contienen aproximadamente

- 20 5 - 25 % en peso de ácidos C₈-C₄-grasos saturados
 20 - 60 % en peso de ácidos C₁₈-grasos monoolefinicamente insaturados, especialmente ácido oléico,
 20 - 75 % en peso de ácidos C₁₈-grasos tres y/o dos veces insaturados con enlaces dobles esencialmente aislados.

25 Los ácidos grasos secadores isomerizados, a emplear según la presente invención contienen un 30 - 75 % en peso de ácidos grasos conjugados y se pueden obtener por isomerización de los ácidos grasos secadores naturales. Ácidos grasos conjugados son los ácidos C₁₈-grasos como mínimo con dos enlaces dobles conjugados. Como ejemplos sean mencionados: ácido 9.11-linólico, ácido 10.12-linólico, ácido 8.10-octadecadiénico, ácido eleostearico (=ácido 9.11.13-octadeca-

30

5 triénico), ácido pseudoeleosteárico (= ácido 10,12.14-octadecatriénico), ácido parinárico (= ácido 9.11.13.15-octadecatetraénico), ácido licáico (= ácido 4-ceto-9-11-13-octadecatriénico) y los estereoisómeros de los ácidos mencionados, preferentemente el ácido 9.11-linólico y ácido eleosteárico y sus estereo-isómeros.

10 La isomerización de los ácidos grasos secadores naturales se efectúa según procedimientos conocidos y se describe por ejemplo en Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie (1956), tomo 7, págs. 538 - 539.

15 Los ácidos mencionados se describen, por ejemplo en Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie (1956), tomo 7 págs. 468 - 486. Véase también Beilsteins Handbuch der organischen Chemie (1961), 4a ed. tomo 2, 3a obra complementaria, págs. 1476 hasta 1520.

20 Los copolímeros, a emplear para la esterificación con los ácidos grasos secadores y para la formación de semiéster con anhídrido de ácido tetrahidroftálico, se obtienen según procedimientos de polimerización conocidos, por ejemplo según el procedimiento indicado en la publicación alemana DOS 1 720 697. Contienen los monómeros incorporados en distribución estadística y poseen pesos moleculares en promedio (M_n , promedio numeral) de unos 3000 hasta 20.000, preferentemente 4.000 hasta 10.000, determinado en tetrahidrofurano según el método de la reducción de la presión de vapor. Pesos moleculares bajos empeoran la actividad de secado, también en presencia de oximas.

30 La adición de ácidos grasos secadores a los copolímeros que contienen grupos epóxido se efectúa preferentemente bajo ausencia de catalizadores a temperaturas de 60° -

200°C, preferentemente a 100° - 170°C y se efectua en disolventes orgánicos, tales como xileno, solventnafta, hasta que el índice de acidez, referido al aglutinante libre de disolvente (= copolímero + ácido graso secados) se encuentra por debajo de 10, preferentemente por debajo de 6.

Los ácidos grasos secadores se pueden emplear en cantidades de un 22 - 50 % en peso referido a la resina sólida (copolímero + ácidos grasos + anhídrido de ácido dicarboxílico), preferentemente en cantidades de un 25 - 40 % en peso.

La adición del anhídrido de ácido tetrahidroftálico o de las mezclas de estos anhídridos a los grupos hidroxilo de los copolímeros que contienen ácido graso obtenidos bajo la formación de semiéster se efectua a temperaturas de unos 50° - 180°C, preferentemente 100° - 140°C. Aquí se emplea el anhídrido de ácido dicarboxílico en tales cantidades de manera que el índice de acidez, referido al aglutinante después de la formación de semiéster, se encuentre entre 5 y 20, preferentemente entre 5 y 15. Preferentemente se encuentran las cantidades de anhídrido de ácido dicarboxílico en un 0,5 - 3 % en peso, siempre referido a los componentes totales del aglutinante (copolímero + ácidos grasos + anhídrido de ácido dicarboxílico). Índices de acidez mayores producen un fuerte retraso del secado en presencia de oximas.

Los aglutinantes de la presente invención se caracterizan por una excelente recepción y humectación de los pigmentos, reducido amarilleamiento, rápido secado total así como buena elaborabilidad a laca y dan películas endurecidas con alto brillo, buena elasticidad y dureza, La ventaja decisiva con respecto al estado de la técnica (véase la publicación alemana DOS 1 720 697) es su aplicación industrial ya que

las propiedades antes mencionadas se mantienen también después de la adición de un agente evitador de la formación de piel y porque no se presenta ningún retraso en el secado a temperatura ambiente.

5 Los aglutinantes de la presente invención se disuelven en la forma usual en disolventes orgánicos, por ejemplo, xileno, mezclas de aromatos, acetato de etilglicol, bencina de lacas y en caso dado se elaboran como lacas claras, preferentemente sin embargo pigmentadas con pigmentos usuales,
10 con agentes auxiliares, tales como agentes fluidificadores, secantes, etc. en las cantidades usuales.

Como agente evitador de la formación de piel se pueden emplear aldoximas o cetoximas, por ejemplo, butanonoxima, en cantidades de un 0,1 - 2,0 % en peso, referido al aglutinante sólido.
15

Los nuevos aglutinantes según la presente invención pueden ser los únicos aglutinantes de un sistema de laca pero se pueden también, como es usual en la química de las lacas, combinar naturalmente con otras resinas para modificar las propiedades.
20

A los aglutinantes de la presente invención se le pueden agregar, para variar las propiedades de las películas, y esto es una ulterior ventaja especial, también poliisocianatos o bien resinas de melamina que, a través de grupos hidroxilo en caso dado existentes, producen una reticulación adicional, mayor dureza y resistencia, así como terminaciones mas rápidas de los enlacados frescos.
25

La preparación de las películas de laca se efectua según métodos usuales, tales como aplicación a brocha, pulverización, inmersión, rasquetado etc. sobre bases o sustratos
30

adecuados, por ejemplo, de metal, madera, papel, vidrio, cerámica, piedra, hormigón, material sintético, etc. El secado se efectúa por lo general a 15° hasta 30°C. También se pueden emplear temperaturas de secado más bajas o más altas.

5 Los porcentajes y partes indicados en los ejemplos se refieren al peso, siempre que no se indique otra cosa.

Ejemplo 1

10 a) Según procedimientos usuales, por ejemplo, según la publicación alemana DOS 1 720 697, ejemplo 1, se prepara por polimerización en solución de 122,4 partes de estireno, 63,2 partes de metacrilato de metilo, 32,0 partes de acrilato de n-butilo, 58,4 partes de metacrilato de glicidilo, 2,8 partes de nitrilo de ácido azodiisobutírico, 1,4 partes de dodecilmercaptano y 264 partes de solvente de nafta a 110°C un

15 copolímero. Para completar la copolimerización se dosifican durante 24 horas cada 2 horas 0,08 partes de nitrilo de ácido azodiisobutírico hasta que se obtenga una solución de copolímero con un contenido en sólidos de un 56,2 %. Después de ajustar la solución de copolímero con disolvente de nafta a un

20 contenido en sólidos de un 50 % tiene la solución del copolímero según DIN 53 211 una viscosidad de 169 seg. El copolímero se compone de unidades copolimerizadas de un 44,3 % de estireno, 22,7 % de metacrilato de metilo, 11,8 % de n-butilacrilato y 21,1 % de metacrilato de glicidilo.

25 b) Para la esterificación con ácidos grasos secadores isomerizados se emplea una mezcla de un 31 % de ácidos C₁₈-grasos sencillamente insaturados (esencialmente ácido oleico), 10 % de ácido C₁₈-graso tres veces insaturado (esencialmente ácido linoléico y ácido eleostearico) y 51 % de ácido

5 C_{18} -graso dos veces insaturado (esencialmente ácido 9.12- y 9.11-linólico) conteniendo aproximadamente un 45 % de los ácidos grasos dos y tres veces insaturados enlaces dobles conjugados. Además, la mezcla también aproximadamente un 5 % de ácido palmítico, 2 % de ácido miristínico y 1 % de ácido esteárico.

10 610,2 partes de la solución al 50 % del copolímero descrito bajo a) se esterifican con 115 partes de la mezcla de ácidos grasos anteriormente definida a $t = 160^{\circ}\text{C}$ hasta alcanzar un índice de acidez, referido al producto de esterificación libre de disolvente, de 4. El contenido en sólidos de la solución asciende a un 57,3 %

15 c) A 705,2 partes de la solución al 57,3 % obtenida según b) del producto de esterificación se le agregan 5,5 partes de anhídrido de ácido tetrahidroftálico, lo que corresponde, referido a la sustancia sólida (copolímero + ácidos grasos + anhídrido de ácido dicarboxílico) a un 1,34 %, y se calienta a 130°C hasta que la solución resultante del semiéster obtenido tenga un contenido en sólidos de un 58,8 % y una viscosidad de 7190 cP a $t = 20^{\circ}\text{C}$ así como un índice de acidez referido al producto semiéster libre de disolvente, de 9,9 y un índice hidroxilo de 47. El peso molecular promedio (promedio numeral M_n determinado osmométricamente en tetrahidrofurano) asciende a unos 5.000. Este aglutinante tiene un contenido en mezcla de ácidos grasos isomerizados de un 28,5 % en peso.

25 d) (Receta A) Una laca blanca, obtenida de 170 partes de solución de aglutinante según c) (58,8 %) 65 partes de pigmento de dióxido de titanio, tipo Rutilo, 64 partes de xileno 30 1,2 partes de solución de octoato de zinc (8 % de contenido

de metal)

3 partes de etilglicolacetato

1,5 partes de agente evitador de la formación de piel (solución aproximadamente al 55 % de butanonoxima en bencina de ensayo)

3 partes de solución de aceite de silicona, al 1 % en xileno
1 parte de solución de octoato de cobalto (6 % de contenido de metal)

3,3 partes de solución de circonio (6 % de contenido de metal)

presenta los resultados indicados en la tabla bajo 1A).

Comparación 1

Este ensayo comparativo muestra que las lacas de aglutinante según la publicación alemana DOS 1 720 697, también después de la adición de los agentes para evitar la formación de piel usuales, secan más lentamente hasta estar libres de pegajosidad y que según la selección de la receta gelifican prematuramente o bien propiedades de película peores que con el aglutinante según la presente invención. Las lacas blancas preparadas sin la adición de un agente para evitar la formación de piel con el aglutinante según la publicación alemana DOS 1 720 697 no tienen ninguna estabilidad al almacenamiento.

Según el ejemplo 1 de la publicación alemana DOS 1 720 697 se calienta una solución de 120 g de estireno, 78 g de metacrilato de metilo y 102 g de metacrilato de glicidilo en 500 g de xileno, después de agregar 2,8 g de azodiisobutironitrilo como catalizador y 0,8 g de dodecilmercaptano como regulador, durante 25 horas bajo nitrógeno a 80°C. Ascende entonces la conversión a un 100 % y se obtiene una solución de

polímero clara, incolora, con un índice de acidez de 1 y una viscosidad de salida en la copa DIN 4 de 28 seg. a 20°C.

5 Esta solución se agita, después de agregar 194 g de un ácido linólico industrial con un índice de acidez de 200, bajo nitrógeno durante 8 horas a 140°C. Ascende entonces el índice de acidez a 5, la adición del ácido graso al copolímero es prácticamente total.

10 La solución de reacción clara, amarillo claro, se agita entonces con 25 g de anhídrido de ácido ftálico bajo nitrógeno durante 75 minutos a 140°C obteniéndose entonces una solución de laca con un 50 % en peso de contenido en sólidos con un índice de acidez de 16, correspondiente a un índice de acidez de unos 32 referido al aglutinante sólido.

Receta B

15 A 200 g de la solución de polímero obtenida se agregan 65 g de pigmento de dióxido de titanio (Rutilo) y 1,25 g de naftenato de calcio (empleado como solución en xileno con un 4 % en peso de contenido de metal). Esta mezcla se pasa dos veces por un tren de tres cilindros. La pasta así obtenida se
20 mezcla con 20 g de xileno, 3 g de etilglicol, 2 g de butanonoxima, 2 g de aceite de silicona (al 5 % en xileno), 1,7 g de naftenato de cobalto (empleado como solución en xileno con un 6 % de contenido de metal) y 2,1 g de naftenato de plomo (empleado como solución en xileno con un 24 % en peso de contenido de metal) y con xileno/aceite de trementina (proporción
25 en volumen 8 : 2) se diluye a viscosidad de pulverización. El ensayo comparativo muestra un retardo en el secado, originado por oximas, de mas de 10 h (Tabla, véase 1 B).

Por el contrario, la laca blanca según la receta

5 B, pero sin la adición de butanonoxima u otro agente evitador de la formación de piel no presenta estabilidad al almacenamiento. La laca forma después de pocas horas una piel o bien gelifica después de almacenar aproximadamente 1 día. El mismo resultado se obtiene con una laca blanca obtenida con el aglutinante de la comparación 1 según la receta A del ejemplo 1 (véase Tabla, comparación 1A). Aquí se espesa la laca a pesar de la elevada proporción de oxima según la receta y ha gelificado después de 1 día.

10 Ejemplo 2

Los monómeros polimerizables se incorporan en el copolímero en practicamente la misma proporción en la que se emplean. Esto vale también para los ejemplos y comparaciones.

15 El aglutinante de la presente invención se prepara de:

24,99 % de estireno

12,90 % de metacrilato de metilo

20,51 % de metacrilato de glicidilo

20 40,52 % de una mezcla de ácidos grasos secadores isomerizados de 16 % de ácidos grasos saturados (ácidos C₈-C₁₈-grasos: ácido caprílico, laurínico, mirístico, palmítico y estearico)

25 25 % de ácido C₁₈-graso simplemente insaturado (ácido oléico)

28 % de ácido C₁₈-graso dos veces insaturado, donde un 48 - 52 % de los ácidos grasos 2 y 3 veces insaturados están conjugados (ácido 9.11- y 9.12-linólico)

1 % de ácido C₁₈-graso tres veces insaturado
(ácido linoleico y ácido eleostearico), y
1,08 % de anhídrido de ácido tetrahidroftálico
polimerizando en una primera etapa de reacción 934,2 partes
5 de estireno, 482,4 partes de metacrilato de metilo, 766,8
partes de nitrilo de ácido azodiisobutírico y 11,16 partes de
dodecilmercaptano en 2088,6 partes de xileno a 110°C, goteán-
dose la mezcla de monómeros en el transcurso de 2 1/2 horas
al xileno presentado a 110°C, manteniendo durante 3 horas a
10 esta temperatura y terminando de polimerizar entonces en el
transcurso de 24 horas a 110°C agregando cada dos horas en
cada caso 0,63 partes de nitrilo de ácido azodiisobutírico
hasta un contenido en sólidos de un 55,3 % y una viscosidad
de 213 seg. en la copa Ford de 6 mm.

15 A 3857,0 partes de la solución de polímero dilui-
da con xileno a un contenido en sólidos de un 49,3 % se agre-
gan 1278,0 partes de la mezcla de ácidos grasos secadores iso-
merizados indicados y a 140°C se esterifica hasta que el pro-
ducto tenga un índice de acidez de 9,6 referido al producto
20 libre de disolvente y una viscosidad de 479 seg (al 50 % en
xileno, según DIN 53 211).

4706,0 partes del producto de esterificación
ajustado con xileno a un contenido en sólidos de un 60,3 %
se hacen reaccionar con 31,0 partes de anhídrido de ácido te-
25 trahidroftálico a 125°C hasta un producto final del índice de
acidez 11,2 y el índice hidroxilo 70, referido al producto li-
bre de disolvente. El contenido en sólidos asciende a un 59,2
%. La viscosidad de la solución al 50 % en xileno asciende a
510 seg. (DIN 53 211). El aglutinante tiene un contenido en
30 mezcla de ácidos grasos isomerizados de un 40 % en peso.

Del aglutinante obtenido según la receta A del ejemplo 1 se prepara una laca blanca. Los resultados de comprobación de la laca se aprecian en la Tabla, ejemplo 2. En comparación muestran los ensayos comparativos 2 y 3 que al no mantenerse los límites según la presente invención, por ejemplo por el empleo de una parte demasiado alta de ácidos grasos secadores naturales del aceite de linaza o del aceite de girasol, que no están conjugados o contienen cantidades subordinadas de ácidos conjuénicos, se obtienen una resultados en la laca considerablemente peores. En la Tabla figura un resumen de los resultados, Comparación 2 A y 3 A.

Comparación 2

El aglutinante del ensayo comparativo a se prepara de los siguientes compuestos:

24,99 % de estireno

12,90 % de metacrilato de metilo

20,51 % de metacrilato de glicidilo

20,26 % de una mezcla de ácidos grasos secadores isomerizados según el ejemplo 2

20,26 % de ácido graso de aceite de linaza (ácidos grasos secadores naturales) esencialmente compuesto de

15 % de ácidos grasos saturados

20 % de ácido oléico

15 % de ácido 9.12-linolico

50 % de ácido 9.12.15-linolico y

1,08 % de anhídrido de ácido tetrahidroftálico,

se elabora según el ejemplo 2 y como allí indicado a una laca blanca.

El aglutinante, cuyo contenido en ácidos grasos

5 secadores isomerizados con un 20 % aún se encuentra dentro de los límites reivindicados en la presente invención y cuyo contenido en ácidos grasos secadores naturales con un 20 % se encuentra por encima de los límites reivindicados tiene, a pesar de esta complementado por los ácidos grasos del aceite de linaza de muy buen secado como es conocido, una actividad secadora mas reducida, una dureza de uña claramente inferior y una dureza al péndulo claramente inferior (véase Tabla, comparación 2 A).

10 Comparación 3

 El aglutinante del ensayo comparativo 3 se prepara de los siguientes compuestos:

24,99 % de estireno

12,90 % de metacrilato de metilo

15 20,51 % de metacrilato de glicidilo

20,26 % de una mezcla ácidos grasos secadores isomerizados según el ejemplo 2

20,26 % de ácido graso de aceite de girasol (ácido graso secador natural), esencialmente compuesto de:

20 15 % de ácidos grasos saturados

24 % de ácido oléico

60 % de ácido 9.12-linólico

1 % de ácido 9.12.15-linoléico, y

1,08 % de anhídrido de ácido tetrahidroftálico

25 se elabora según el procedimiento del ejemplo 2 y como allí descrito a una laca blanca.

 El aglutinante, cuyo contenido en ácidos grasos secadores isomerizados con un 20 % en peso aún se encuentra dentro de los límites de la presente intención y su contenido

en ácidos grasos naturales, aislados insaturados con un 20 % en peso se encuentra por encima de los límites de la presente invención, muestra, a pesar de estar complementado por los ácidos grasos del aceite de soja, como conocido de buen secado, asimismo una actividad de secado mas reducida, una dureza de uña mas reducida y una dureza al péndulo mas reducida (véase Tabla, Comparación 3 A).

El siguiente ejemplo 3 según la presente invención y el correspondiente ensayo comparativo 4 muestran la importancia de los pesos moleculares, que asimismo forman un límite de selección.

Ejemplo 3

Un acrilato secador al aire se prepara de:

31,83 % de estireno

16,32 % de metacrilato de metilo

8,35 % de acrilato de butilo

15,06 % de metacrilato de glicidilo

27,07 % de una mezcla de ácidos grasos secadores, isomerizados, de

8 % en peso de ácido graso

31 % en peso de ácido C₁₈-graso simplemente insaturado

51 % en peso de ácido C₁₈-graso dos veces insaturado

10 % en peso de ácido C₁₈-graso tres veces insaturado

donde un 45 % de los ácidos grasos 2 y 3 veces

insaturados están conjugados, y

1,37 % de anhídrido de ácido tetrahidroftálico

Soteando como en el ejemplo 2 los monómeros así como los iniciadores e interruptores de cadena en el transcurso de 2 l/2

horas a xileno a una temperatura de 110°C . Después se agregan, para completar la reacción, a intervalos de 2 horas 0,61 partes de nitrilo de ácido azodiisobutírico, hasta que se obtenga un polímero con un contenido en sólidos de un 55,8 % y una viscosidad de 58 seg. (al 45 % en xileno según DIN 53 211), que entonces se esterifica a 140°C con la mezcla de ácidos grasos secadores isomerizados indicados hasta un índice de acidez de 6, referido al producto de esterificación libre de disolvente, y una viscosidad de 207 seg (al 50 % en xileno según DIN 53 211). Este producto de esterificación se transforma con la cantidad indicada de ácido tetrahidroftálico en el semiestér a 120°C y tiene entonces un índice de acidez de 10, referido al aglutinante libre de disolvente, una viscosidad de 372 seg (al 50 % en xileno según DIN 53 211), y un peso molecular de M_n 4600 (determinado osmométricamente en tetrahydrofurano).

Según el ejemplo 1, receta A, se elabora el aglutinante a una laca blanca. Los datos técnicos de la laca y las propiedades de la película se aprecian en la tabla, ejemplo 3 A.

Comparación 4

Se repite el ejemplo 3 con la variante de que en lugar de 0,60 partes de dodecilmercaptano se emplean como interruptor de cadena 2,0 partes de dodecilmercaptano, referido al aglutinante terminado. Se forma un producto comparativo con el índice de acidez 10, una viscosidad de 103 seg (al 50 % en xileno según DIN 53 211), y un peso molecular M_n de 2800.

El aglutinante obtenido se elabora según el ejem

plo 1, receta A a una laca blanca.

A pesar de que este producto comparativo de bajo peso molecular, cuyas demás características corresponden a la selección según la presente invención, aún presenta suficientes valores secadores y endurecedores, falla totalmente con respecto a la estabilidad exigida por la práctica de las películas secadas al despegarlas o contra la bencina.

En los lacados múltiples se aplica primeramente una pintura, se seca, y las partes que han de mantener esta tonalidad del color se recubren con papel pegado y con tiras adhesivas se pegan exactamente las líneas de limitación. Después se aplica la segunda capa de pintura sobre las partes a dotar de otro color y asimismo se seca. A continuación se retira el papel de cobertura y la cinta adhesiva. La cinta no debe dejar entonces ninguna señal de presión u otras marcas, Para la comprobación de esta propiedad se aplica por adhesión una cinta adhesiva sobre el lacado seco, se deja sobre el lacado, después se arranca y visualmente se enjuicia si ha quedado una marca (5) o si la marca desaparece después de algún tiempo totalmente (0).

La comparación muestra, también después de 6 horas de retirar la cinta adhesiva aun una totalidad de la marca, lo que se puede equiparar a una no aptitud de esta laca blanca para los lacados múltiples.

En los lacados para vehículos tiene además especial importancia la estabilidad de justamente los lacados frescos contra bencina (combustible), especialmente bencina "super", por ejemplo, cuando al repostar se sale bencina sobre el lacado fresco. Aquí los lacados no deben sufrir ninguna variación (permanente), tal como arrugas, volverse mate o disol-

verse. Para un ensayo en el laboratorio, correspondiente a la práctica se deja secar la laca pulverizada sobre placas de vidrio o chapas de carrocería, por ejemplo, durante 16 horas a 20°C. A continuación se coloca algodón impregnado con bencina (super) durante 1 minuto. Después de retirar el algodón se muestrea la superficie solicitada y la variación fuerte, permanente, por ejemplo, mate, arrugas, disolución se evalúa con 5, si no hay variación (visible) se evalúa con 0.

Los resultados de la comparación 4 se aprecian en la tabla, Comparación 4.

El siguiente ensayo comparativo 5 es una variante del ejemplo 3 que muestra que también la selección del monómero tiene una especial importancia.

Comparación 5

Se prepara un producto comparativo libre de estireno de la siguiente composición:

37,57 % de metacrilato de metilo
 19,29 % de acrilato de butilo
 14,83 % de metacrilato de glicidilo
 26,97 % de ácidos grasos secadores isomerizados, según el ejemplo 3, y
 1,34 % de anhídrido de ácido tetrahidroftálico
 copolimerizando los monómeros a 110°C en xileno, tal como descrito en el ejemplo 3. Después de tiempos de reacción comparables se forma un copolímero con una viscosidad de 44 seg. (al 45 % en xileno según DIN 53 211),

La esterificación con los ácidos grasos se efectúa asimismo como indicado en el ejemplo 3 hasta una viscosi-

dad de 56 seg. (al 50 % en xileno según DIN 53 211). A continuación se prepara a 120°C con anhídrido de ácido tetrahidroftálico el semiéster. El producto comparativo tiene entonces un índice de acidez de 11, una viscosidad de 263 seg (al 50 % en xileno según DIN 53 211).

A pesar de la combinación de ácidos grasos según la presente invención la falta de ulteriores comónmeros necesarios (estireno) conduce a materias primas para lacas que suministran unos lacados de mal secado.

Los resultados se aprecian en la Tabla, Comparación 5 A.

El siguiente ensayo comparativo 6 demuestra la ulterior limitación a mantener de un contenido total de un 22 - 50 % en peso de ácidos grasos secadores.

Comparación 6

Según el ejemplo 6 se prepara un aglutinante de la composición

34,78 % de estireno

17,84 % de metacrilato de metilo

9,08 % de acrilato de butilo

16,46 % de metacrilato de glicidilo

20,34 % de una mezcla de ácidos grasos secadores isomerizados según el ejemplo 3 y

1,50 % de anhídrido de ácido tetrahidroftálico.

Se diferencia del aglutinante del ejemplo 3 porque contiene menos de un 22 % de ácidos grasos secadores.

El producto comparativo tiene en la etapa final un índice de acidez de 5 y una viscosidad de 570 seg (al 50 %

en xileno según DIN 53 211), seca como laca blanca (receta A) en un tiempo destacadamente corto, pero sin embargo no es estable a los disolventes y se vuelve a disolver con bencina, lo que como lacas para la reparación de automóviles es una des-
5 ventaja muy especial (vease Tabla, Comparación 6 A).

El ensayo comparativo a continuación muestra el valor del ácido tetrahidroftálico en comparación con el anhídrido del ácido ftálico.

Comparación 7

10 Se repite el ejemplo 3 con la variante de que en lugar de anhídrido de ácido tetrahidroftálico se emplea una cantidad equivalente de anhídrido de ácido ftálico. Se forma un producto final del índice de acidez 10 y de la viscosidad 143 seg (al 50 % en xileno según DIN 53 211). Una laca blan-
15 ca (receta A) de este aglutinante seca en igual tiempo como la laca blanca del ejemplo 3, tiene por lo demás propiedades comparables y presenta la ventaja en el comportamiento de secado de las lacas que contienen agente evitador de la piel como las lacas blancas según la presente invención, Tiene sin
20 embargo las desventajas, no tolerables, de que se despega y por lo tanto tampoco se puede emplear como laca para la reparación de automóviles (vease Tabla, Comparación 7 A).

Comparación 8

25 El resultado de este ensayo comparativo demuestra que un contenido superior al 75 % de enlaces dobles conjugados en los ácidos grasos secadores conduce asimismo a productos con propiedades técnicas insuficientes para las lacas.

El ejemplo 1 se repite exactamente con la variante de que la mezcla de ácidos grasos empleada en el ejemplo 1 se sustituye por la cantidad equivalente = 115 partes de ácidos grasos de aceite de madera de China (unos 79,5 % de ácido eleostearico, 15 % de ácido oléico, 4 % de ácido palmítico y 1,5 % de ácido esteárico).

No se obtuvieron aglutinantes utilizables para lacas.

Explicaciones a la Tabla I

10 Espesor de capa de las películas secadas 50 μ m

Sustrato: Placas de vidrio o bien chapas de carrocería

La determinación de la humectación de los pigmentos se efectuó con soluciones de polímero pigmentadas (50 % en peso de pigmento de dióxido de titanio, referido a la resina sólida) que se ajustó a una viscosidad de salida de 20 seg. en la coma DIN 4 a 20°C. Las soluciones de laca así diluidas se vierten sobre placas de vidrio y se secan, perpendicularmente, a temperatura ambiente. Después de secar se enjuicia la homogeneidad de la película significando muy buena humectación del pigmentos una homogeneidad total y muy mala humectación del pigmento una floculación de la película (inhomogeneidad).

25 Seco al polvo significa: Sobre una base dispuesta horizontalmente se deja caer desde 20 cm de altura un tampón de algodón de unos 2 a 3 cm de diámetro; se espera durante unos 10 segundos y se intenta, mediante soplado, retirar el tampón de algodón. La capa está seca al polvo cuando no quedan fibras de algodón pegadas sobre la superficie.

Libre de pegajosidad significa: La base se coloca con la capa de laca hacia arriba sobre una báscula tarada,

que se carga con un contrapeso de 1 kg. Sobre la capa de laca se coloca un tampón de algodón pequeño, libre de grasa, de 2 a 3 cm de diámetro y sobre éste un pequeño disco de metal de un diámetro de 2 cm. Ahora se empuja con el dedo sobre el disco hasta que la báscula esté en equilibrio y se mantiene así durante 10 seg. en equilibrio. Después de retirar el disco de metal se intenta retirar el tampón de algodón mediante un suave soplo. La capa de laca está libre de pegajosidad si el tampón de algodón no se pega sobre la capa de laca ni tampoco deja pelos.

Las durezas al péndulo se determinan según König en seg. después de secar durante 16 horas al aire. Véase W. König, Farbe und Lack, 59 (1953), página 435. Contra menor sea el valor de medición mas blanda es la película.

La medición de la profundización según Erichsen (dilatabilidad de la película) se efectua según DIN 53 156. Contra mayor sea el valor de medición mas dilatante es la película.

La medición del brillo según Gardner se efectua según ASTM D-523-T.

TABLA 1

	Ejemplo 1		Contracción		Ejemplo 2		Comp. 2		Comp. 3		Ejemplo 3		Comp. 4		Comp. 5		Comp. 6		Comp. 7		
	A	B	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
Propiedades de laca blanca, espesor de película seca 50 μ m																					
Humectación del pigmento 1)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Seco al polvo (en sin)	40	40	40	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	20	20	20	20	20	20	20	30
Sin pegajosidad (después de h)	2.5	2.5	aprox. 10	aprox. 15 ²⁾	4	2.5	4	2	5	8	1.5	2.5									
Propiedades de la película después de secar durante 16 h a 20°C																					
Dureza al péndulo	38s	29		15	23	19	19	36	16	15	32	32									
Dureza de uña 1)	0	1		2	2	3	3	0	1	2	0	1-2									
Despegado 1)	0	0		4	0	0	0	0	5	0	5	5									
Ensayo en bencina 1)	2	2		2-3	2-3	3	3-4	2	5	3	5	4-5									
Sobrepulverización 3)	2	3		5	2-3	5	4	1-2	5	2	3	3									
Tono de blanco 1)	0	1		0	1	3	1	1	1	1	0	0									
Profundización según Eriksen después de 3 d 20°C	9mm	9		9	9	9	9	9	9	9	9	9									
" " 10 d 70°C	9mm	9		6	9	9	9	9	9	9	1	9									
Brillo seg. Gardner (ángulo 20°) después de 3 d 20°C	85	86		84	90	88	83	88	89	80	91	85									
" " 10 d 70°C	81	83		80	81	80	76	85	85	76	88	81									
Propiedades de la película después del secado 45 min. 70°C																					
Dureza al péndulo	28s	34		17	22	18	16	30	20	14	60	35									
Dureza de uña 1)	1-2	1		2-3	2	3	3	1	2	2	0	1									

1) Escala general de evaluación: 0 = excelente
 1 = muy bueno
 2 = bueno
 3 = satisfactorio
 4 = insuficiente
 5 = muy malo

2) Sin agente evitador de la formación de piel 3 h, la laca sin embargo no es estable al almacenamiento

3) La película secada durante 16 h a 20°C se sobrelaca con la misma laca. 0 = ninguna perturbación de la película en la segunda capa secada, 5 = to talmente levantada/arrugada.

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

1.- Procedimiento para la obtención de aglutinantes para lacas secadoras al aire, caracterizado porque copolímeros de unidades copolimerizables de un 20 - 55 % en peso de estireno, 5 - 30 % en peso de (met)acrilato de glicidilo y 0 - 50 % en peso de como mínimo un éster de ácido (met)acrílico con 1 - 10 átomos de carbono en el componente alcohol se esterifican con un 22 hasta 50 % en peso de ácidos grasos secadores, referido al copolímero y los ácidos grasos secadores y anhídrido de ácido dicarboxílico, hasta el índice de acidez <10, y los grupos hidroxilo que así se forman se hacen reaccionar a continuación con anhídrido de ácido dicarboxílico, ascendiendo los ácidos grasos secadores, referido al copolímero y ácidos grasos secadores y anhídrido de ácido dicarboxílico a 0 - 15 % en peso de ácidos grasos secadores naturales y 10 - 50 % en peso de ácidos grasos secadores isomerizados, siendo la suma de los porcentajes de 22 - 50 % en peso, conteniendo un 30 hasta 75 % en peso de los ácidos grasos secadores isomerizados enlaces dobles conjugados, y componiéndose los anhídridos de ácido dicarboxílico de un 0,5 hasta 3 % en peso, referido a los componentes totales del aglutinante, de anhídrido de ácido tetrahidrofáltico o de sus isómeros o mezclas de estos anhídridos.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como ácidos grasos secadores se emplean un 0 - 10 % en peso de ácidos grasos secadores naturales y un 25-40% en peso de ácidos grasos secadores isomerizados donde un 40-60 % en peso de los ácidos grasos secadores isomerizados

contienen enlaces dobles conjugados.

5 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los copolímeros se componen de unidades copolimerizadas de un 20 - 45 % en peso de estireno, un 10 - 25 % en peso de acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo o una mezcla de los mismos, y un 10 - 30 % en peso de como mínimo un éster de ácido acrílico o ácido metacrílico con 1 a 4 átomos de carbono en el componente alcohol.

10 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el copolímero modificado con ácido graso se hace reaccionar con un 0,5 - 3 % en peso de anhídrido de ácido tetrahidroftálico para formar un semiéster con un índice de acidez de 5 a 15.

15 5.- Procedimiento para la obtención de aglutinantes para lacas secadoras al aire, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de 30 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

19 OCT. 1977

20

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO
P. p. Firmados J. Suarez Diaz

