



20 JUL. 1978

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

10 ES	21	466312	10 A1
22		FECHA DE PRESENTACION	
		25 ENE. 1978	

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 27 03 075.7	26.1.77	Rep. Federal Alemana.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09D	

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MEDIOS, DE REVESTIMIENTO ACUOSOS

71 SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT WOLFF-WALSRODE AG

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
la 1ª en: Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana. la 2ª en: D 3036 Romlitz, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)
Hans-Joachim Traenckner., John Goossens., Wolfgang Kremer., Heinz Krönke

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

Los medios de revestimiento acuosos, por ejemplo, para el lacado de muebles han contenido hasta ahora por lo general resinas sintéticas, tales como polímeros de acrílico o ésteres de celulosa como formadores de película. Ya se conocen métodos para la obtención de emulsiones acuosas de derivados de celulosa adecuados que se describen, por ejemplo, en la publicación alemana DAS 1 286 672 y en la patente US 3 615 792. Las emulsiones de ésteres de celulosa, por ejemplo, de nitrocelulosa, no se pueden emplear como únicos aglutinantes para los revestimientos ya que dan unas películas frágiles y quebradizas. Se han de combinar con resinas cetónicas o copolímeros de acetato de vinilo para lograr revestimientos brillantes con buenas propiedades mecánicas.

Para el lacado de madera o materiales similares se emplean el éster de celulosa, por ejemplo, la nitrocelulosa en la mayoría de los casos en combinación con resinas alquídicas. Esta combinación conduce a revestimientos de alto brillo, dureza suficiente, buena elasticidad y un excelente flujo de poros, pero no es posible trabajar con emulsiones acuosas, y hasta ahora se han de elaborar estas combinaciones desde soluciones orgánicas. Todos los ensayos efectuados hasta ahora para emulsionar las resinas alquídicas y ésteres de celulosa conducen bien a emulsiones de una estabilidad insuficiente o a emulsiones con partículas demasiado bastas, que no permiten el fluido a revestimientos brillantes.

El objeto de la presente invención son dispersiones acuosas de medios de revestimiento de 5 - 50 partes en peso de éster de celulosa, 5 - 30 partes en peso de plastificante, 5 - 50 partes en peso de resina alquídica, 30 - 80 partes en peso de agua y 0,5 - 10 partes en peso de emulsionante,

que como emulsionante contienen un homo- o copolímero de alcohol vinílico y como resina alquídica una resina alquídica de aceite corto con un 5 - 50 % en peso de aceite.

5 Estas dispersiones son estables y suministran revestimientos brillantes impecables.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de tales dispersiones de agentes de revestimiento que se caracteriza porque ésteres de celulosa resina alquídica y plastificante se disuelven en un disolvente orgánico, esta solución se dispersa en una solución de emulsi-
10 onante y agua y el disolvente orgánico se retira destilativamente.

De especial importancia para la estabilidad de la dispersión, así como también para su comportamiento en la
15 formación de película es el tamaño de las partículas dispersadas. Según la invención es preferentemente de 0,1 hasta 0,5 μ y tampoco después de un largo almacenamiento a 5 - 50°C varían en forma esencial.

Los ésteres de celulosa, que se pueden emplear según la invención son, especialmente, acetato de celulosa, acetobutirato de celulosa, acetatobenzoato de celulosa y sorbatoacetato de celulosa y las mezclas de estos ésteres. Espe-
20 cialmente adecuada es la nitrocelulosa, por ejemplo, en las calidades de lana de colodium usuales, es decir, ésteres de ácido celulosa-nítrico con un contenido en nitrógeno de un
25 10,2 hasta 12,4 % en peso.

Plastificantes en el sentido de la invención son especialmente los ésteres, tales como ftalato dibutílico, ftalato dioctílico, ftalato dicitclohexílico, adipato dibutíli-
30 co, adipato bencilbutílico, adipato dioctílico, ésteres del

ácido fosfórico, tales como fosfato tricresílico, fosfato trifenílico, fosfato trioctílico y también la N-metilamida del ácido bencenosulfónico.

5 Como resinas alquídicas entran preferentemente en consideración las resinas alquídicas modificadas con ácido oleico o ácido graso. Bajo resinas alquídicas se entienden los poliésteres obtenidos según procedimientos conocidos de alcoholes y ácidos carboxílicos, de la clase tal y como se definen, por ejemplo, en Ullmanns Enzyklopädie der Technischen
10 Chemie o se describen en D. H. Solomon, The Chemistry of Organic Filmformers, pág. 75-101. Por lo general los alcoholes empleados contienen 1 hasta 15, preferentemente 2 hasta 6 átomos de carbono, los ácidos empleados o sus derivados formadores de éster 2 hasta 14, preferentemente 4 hasta 12 átomos
15 de carbono. Estas resinas alquídicas se pueden mezclar en caso dado con otros poliésteres, por ejemplo, también poliésteres libres de aceite.

Ejemplos de alcoholes adecuados son pentaeritrita, glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano, 1,2,4-butantriol, 1,2,6-hexantriol, etilenglicol, propandiol-1,2, 20 propandiol-1,3, butandiol-1,2, -1,3 y -1,4, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, hexandiol-1,6, 1,2- y 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano, 2-etilpropan-
25 diol-1,3, 2-etilhexandiol-1,3, ciclohexandiol-1,2, -1,4, adipato de bisetilenglicol; alcohol bencílico, ciclohexanol y otros monoalcoholes con 1 hasta 6 átomos de carbono. Alcoholes preferentes son glicerina, trimetilolpropano, neopentilglicol y pentaeritrita.

Como ejemplos de componentes ácido adecuados
30 sean mencionados los siguientes ácidos carboxílicos o sus de-

rivados formadores de ésteres: ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetra- y hexahidroftálico, ácido endometilentetrahidroftálico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido trimelítico, ácido benzoico y sus derivados, tales como, por ejemplo, ácido p-terc.butilbenzoico, ácido hexahidrobencico. El mas usual es el ácido ftálico.

En las resinas alquídicas empleadas para las emulsiones de revestimiento de la invención puede ascender la proporción de aceite, calculada como triglicérido y referida a la resina alquídica a un 5 hasta 50 % en peso. Los ácidos grasos secantes y no secantes, que por lo general contienen 6 hasta 24 átomos de carbono, se pueden emplear bien como tales o en forma de sus ésteres de glicerina (triglicéridos). Como adecuados son de mencionar los aceites vegetales y animales, las grasas y los ácidos grasos, tales como el aceite de coco, de cacahuete, de ricino, de oliva, de soja, de linaza, de semilla de algodón, de glazor o los ácidos grasos de estos aceites, aceite de ricino deshidratado o bien el ácido graso de ricino, los ácidos grasos simplemente insaturados, grasa de sebo y aceites de hígado, ácido graso de aceite de tal, así como los ácidos grasos sintéticos.

Emulsionantes adecuados son los homo- y copolímeros del alcohol vinílico, por ejemplo, los alcoholes polivinílicos que se han formado por hidrólisis de acetato de polivinilo y que se encuentran en el mercado, por ejemplo, bajo la denominación Polyviol W 25/240 y W 25/140. Asimismo son adecuados los copolímeros hidrolizados de vinilpirrolidona y acetato de vinilo.

Preferentemente contienen las dispersiones del agente de revestimiento de la invención las resinas alquídicas

con un contenido en aceite de un 20 hasta 45 %.

Los medios de revestimiento de la invención se pueden obtener disolviendo la resina alquídica, el éster de celulosa y el plastificante en un disolvente polar, insoluble en agua, que se puede separar por destilación de la emulsión a formar, reuniendo con la solución acuosa del emulsionante y formando así una emulsión de aceite-en-agua por altas fuerzas de cizallamiento. A continuación se separa por destilación el disolvente orgánico por sí o como azeótropo acuoso. Disolventes especialmente adecuados son el acetato alquídico y el propionato alquílico. La emulsión que queda se puede diluir con más agua o mezclar con un agente coalescente adecuado. Esto se denomina a continuación como emulsión secundaria.

Para lograr una película clara y de alto brillo se puede agregar también uno o varios agentes de coalescencia o de crecimiento a la dispersión. Tienen aquí preferencia los agentes de coalescencia que forman un azeótropo con agua. Entonces se le ha de agregar a la dispersión tanto agente de coalescencia de manera que primeramente se separe por destilación el azeótropo y además agente de coalescencia que realice el crecimiento de las partículas. Como tales entran en consideración el etilenglicolmonometiléter, -etiléter, -butiléteracetato, dietilenglicol, dietilenglicolmonobutiléter, alcohol diacetónico, acetato metilglicólico, cetona metilamílica y diisobutilcetona.

La emulsión primaria de éster de celulos, resina alquídica, emulsionante, plastificante, agua y disolvente orgánico se obtiene en un aparato de rotación con velocidad periférica suficientemente alta de 5 hasta 50 m/seg, preferentemente 10 - 30 m/seg.

Ejemplos son: Ultra-Turax Tipo 45 con 10.000 r.p.m;

Homogenizador de Gaulin, disolvedores y molinos de perlas.

Aquí no debiera ascender el tiempo de emulsio-
 5 namiento en el Ultra-Turax a mas de 2 minutos ya que en este caso se presente un fuerte desarrollo de calor. Este tiempo es suficiente para producir de los componentes de la ulterior emulsión pequeñas partículas en forma de bolitas de 0,1 - 0,5 μ .

10 Ejemplo 1

Se preparó una solución en acetato de etilo de:
 100 g de recortes de nitrocelulosa con aproximadamente un 12 %
 de nitrógeno, Norma 24 E según DIN 53 179
 compuesta de un 82 % de lana de colodium y 18 % de
 15 ftalato dibutílico

100 g de resins alquídica de ácido graso de aceite de cacahue-
 te con un contenido en aceite de un 41 %

300 g de acetato de etilo

500 g

20 Después de agitar lentamente durante unas 3 ho-
 ras se obtuvo una solución clara que se reunió bajo lenta
 agitación con 300 g de una solución acuosa al 3 % de alcohol
 polivinílico (Polyviol W 25/140). A continuación se dispersó
 la mezcla en un dispersador de laboratorio Ultra-Turax Tipo 45
 25 durante 2 minutos aumentando la velocidad periférica sin esca-
 lonamiento hasta 10.000 r.p.m. El disolvente se separó bajo
 presión reducida. Se obtiene asu una emulsión primaria de un
 40 % de contenido en sólidos y una viscosidad de salida de 34
 seg. en la copa DIN-4, que se sigue elaborando en el ejemplo

2 y 3.

Ejemplo comparativo

5 Se preparó una dispersión como descrito en el ejemplo 1. En lugar del alcohol polivinílico se emplearon 300 g de una solución acuosa de un éster de ácido graso no ionógeno (Emulsionante Emulphor EL de la BASF). Se obtiene una emulsión durante breve tiempo estable cuya determinación del cuadro de partículas dió un tamaño promedio de 13 μ .

Ejemplo 2

10 Se preparó una dispersión de:
 100 g de resina alquídica de ácido graso de aceite de cacahuete con un contenido en aceite de un 41 %
 100 g de recortes de nitrocelulosa como en el ejemplo 1
 300 g de acetato de etilo
 15 500 g

20 Después de agitar durante 3 horas se obtuvo una solución clara que se reunió con 500 g de una solución al 2,5 % de alcohol polivinílico (Polyviol W 25/140) en agua. A continuación se procede como descrito bajo la dispersión 1. Se obtiene una emulsión primaria con aproximadamente un 29 % de contenido en sólidos y una viscosidad de salida de 28 seg. en la copa DIN 4.

Ejemplos de aplicación

Ejemplo 1 (Comparación)

25 Se preparó una laca de la siguiente composición:
 Resina alquídica de ácido graso de aceite de cacahuete con un 41 % de aceite, al

	60 % en xileno	152 partes en peso
	Lana de colloidium (celulosa-éster de ácido nítrico con aproximadamente un 12 % de nitrógeno) Tipo normalizado 24 E, DIN 53 179 como recortes	111 partes en peso
5	Ftalato dibutílico	8 partes en peso
	Etilenglicolmonoetiléter	59 partes en peso
	Acetato de butilo	190 partes en peso
	Acetato de etilo	140 partes en peso
10	Xileno	300 partes en peso
	Acetato etilglicólico	40 partes en peso

La laca resultante presenta una viscosidad correspondiente a un tiempo de salida de unos 30 segundos, medido según DIN 53 211 (copa DIN-4). El endurecimiento a películas y el enjuiciamiento se describe en la Tabla 1.

Ejemplo 2

Se prepara una dispersión de la siguiente composición:

	Dispersión del ejemplo 1, al 40 % en agua	550 partes en peso
20	Ftalato dibutílico	10 partes en peso
	Etilenglicolmonometiléter	124 partes en peso
	Acetato etilglicólico	44 partes en peso
	4-metil-4-hidroxipentanina-2	32 partes en peso
	Agua	234 partes en peso
25	Diluyente (Sulfonato alquilbencénico)	6 partes en peso

La dispersión resultante muestra una viscosidad correspondiente a un tiempo de salida de unos 12 segundos, medido según DIN 53 211.

T A B L A 1

		Ejemplo 1	Ejemplo 2
	Secado hasta estar libre de pegajosidad, en minutos	30	35
5	Dureza al péndulo según Albert-Koenig DIN 53 157		
	después de 1 hora	80 seg.	30 seg.
	3 horas	102 seg.	78 seg.
	5 horas	112 seg.	100 seg.
10	24 horas	116 seg.	114 seg.
	Resistencia al agua ¹⁾	0	1/2
		0/1	
	Resistencia al alcohol ²⁾		4
	Brillo seg. Gardner 60°	88	82
15	Trabajado encima después de un almacenamiento a 50° con la placa según el ejemplo 1	Sin resultados después de 25 días	Sin resultados después de 25 días
	Vida de servicio en horas	ilimitada	ilimitada

20 1) La comprobación se efectúa después de almacenar la placa de ensayo durante una semana a 20°C mediante solicitud con un tampón de algodón impregnado en agua. Duración de la solicitud 8 horas.

2) Conforme a 1, en lugar de agua solución acuosa al 50 % de alcohol etílico

5 "escrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la forma de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas pueden ser objeto de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

Reivindicaciones

5 1.- Procedimiento para la obtención de medios
de revestimiento acuosos compuestos de 5 - 50 partes en peso
de éster de nitrocelulosa, 5 - 30 partes en peso de plasti-
ficante, 5 - 50 partes en peso de resina alquídica, 30 - 80
partes en peso de agua y 0,5 - 10 partes en peso de emulsi-
10 nante, componiéndose éste último de un homo- u copolímero
de alcohol vinílico y conteniendo como resina alquídica una
resina alquídica de aceite corto con un 5 - 50 % en peso de
aceite, caracterizado porque el éster de celulosa, la resina
alquídica y el plastificante se disuelven en un disolvente
orgánico, esta solución se dispersa en una solución del emul-
sionante en agua y el disolvente orgánico se retira destila-
tivamente.

15 2.- Procedimiento para la obtención de medios
de revestimiento acuosos, tal y como queda sustancialmente
descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a má-
quina por una sola cara.

Madrid, 25 ENE. 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

WOLFF-WALSHOF AG
J. M. GOMEZ ACELLO Y CAJANO
p. p. Firmado J. Sanroch López

