

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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**

11	NUMERO	469856	10	A1
22	FECHA DE PRESENTACION	13 MAYO 1978		

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		P 27 21 989.2-43	15.05.77		ALEMANIA

47	FECHA DE PUBLICIDAD	61	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			CO8L		

54	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE MEDIOS LIQUIDOS DE RECUBRIMIENTO SOBRE UNA BASE LIBRE DE O POBRE EN DISOLVENTES O EXENTA DE LOS -- MISMOS"

71	SOLICITANTE (S)
	CHEMISCHE WERKE HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	D-4370 MARL 1 (Alemania Federal).- Kreis Recklinghausen

72	INVENTOR (ES)
	Jörg DÖRFFEL, Werner ANDREJEWSKI y Wilfried BARTZ, que han cedido sus derechos a la firma solicitante.

73	TITULAR (ES)
	CHEMISCHE WERKE HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT

74	REPRESENTANTE
	D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.--

MEMORIA DESCRIPTIVA

El objeto de la presente invención es un procedimiento de preparación de medios líquidos de recubrimiento sobre una base libre de o pobre en disolventes, constando -  
5. los medios de recubrimiento -que contienen, si fuese necesario, las sustancias auxiliares convencionales- de una mezcla de aminoplásticos y poliésteres.

Tales medios de recubrimiento no contaminadores ya se conocen desde hace varios años (patente alemana número 2.019.282). Así mismo se conocen medios de recubrimiento que contienen poliéster cuyo componente de ácidos está --  
10. constituido total o parcialmente de unidades de ácido hexahidrotereftálico (patentes alemanas números 1.644.766, 2.343.436, 2.457.775; solicitud de patente alemana número 2.437.217). La patente alemana número 1.644.766 no reivindica expresamente ningunos medios de recubrimiento libres de o pobres en disolventes. La patente alemana número --  
15. 2.343.436 se limita en los ácidos que pueden ser empleados además del ácido hexahidrotereftálico, a los ácidos --  
20. dicarboxílicos aromáticos, con grupos carboxílicos en posición 1.2. ó 1.3 respectivamente. En el mismo sentido -- hay que mencionar la patente alemana número 2.457.775 -- (ver columna 5, renglón 20).

Tal como se ha demostrado por ensayos propios detallados, los medios de recubrimiento del estado de la técnica tienen una desventaja decisiva: si han de obtenerse recubrimientos que correspondan a las elevadas exigencias de la práctica, hay que emplear temperaturas de cocción -  
25. superior a 130° C, y en la mayoría de los casos incluso - superiores a 150° C (solicitud de patente alemana número  
30.

2.437.217, ejemplo 3). Con el fin de ahorrar gastos de --  
energía hay que bajar las temperaturas de cocción, mante-  
niéndose por supuesto las buenas propiedades finales. Pa-  
ra los productos del estado de la técnica por cierto se -  
5. pueden emplear temperaturas de cocción inferiores a 150°  
C ó 130° C respectivamente, pero en este caso es necesaa--  
rio prolongar esencialmente los tiempos de cocción, con -  
la consecuencia que el endurecimiento ya no resulta favo-  
rable en lo que se refiere a los gastos ni conveniente en  
10. la práctica. Un aumento de las cantidades de catalizador  
tampoco conducen a la meta, pues de esta forma se empero-  
rarán las propiedades de los recubrimientos, tales como -  
por ejemplo el brillo.

En la solicitud de patente alemana nº 2.437.217 se -  
15. describen medios de recubrimiento que pueden cocerse de -  
acuerdo con los ejemplos ya a una temperatura de 120° C -  
en un tiempo adecuado en la práctica, obteniéndose de es-  
te modo buenos recubrimientos. No obstante los ensayos --  
propios han demostrado que a diferencia de otros produc--  
20. tos del arriba mencionado estado de la técnica, los medios  
de recubrimiento descritos aquí no pueden ser cocidos por  
ejemplo a 170 - 180° C, una temperatura convencional en -  
la práctica para determinados procesos de producción, sin  
que se produzcan defectos, en el recubrimiento. Como conse-  
25. cuencia de estos defectos que se producen a temperaturas  
más elevadas, resultan ser muy críticos los aglutinantes  
según la solicitud de patente alemana número 2.437.217 en  
caso de elevadas cargas térmicas, tal como se pueden pro-  
ducir por ejemplo al quedarse parada la cinta transporta-  
30. dora durante el barnizado en serie. Por otra parte dichos

medios de recubrimiento no tienen, durante la cocción, la suficiente duración, tal como la tienen por ejemplo los - medios de recubrimiento de acuerdo con la patente alemana número 2.457.775.

5. La presente invención ha tenido por objeto desarrollar un medio de recubrimiento que manteniendo las buenas propiedades ya conocidas para esta clase de producto, abra la posibilidad de poder ser cocido también a temperaturas de cocción inferiores a 130° C.

10. Dicho problema se ha solucionado utilizando en los - medios de recubrimiento partes predominantes de poliesteres que contienen ácido hexahidrotereftálico, conteniendo éstos como segundo componente de ácido, 8 a 33% en moles, preferentemente 12 a 25% en moles de ácido tereftálico.

15. Como polioles según el componente I.1 se pueden utilizar por ejemplo glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano y pentaeritrito, dándose la preferencia al empleo de glicerina y trimetilolpropano. El componente I.1 figura en los poliesteres según B, preferentemente en cantidades de 0 a 20% en moles. Por consiguiente los poliesteres contienen el componente I.2, preferentemente en cantidades de 80 a 100% en moles.

20. Como dioles del componente II.3 pueden utilizarse -- por ejemplo propandiol-(1.3), butandiol-(1.2), butandiol-(2.3), butandiol-(1.3), butandiol-(1.4), 2,2-dimetilpropan<sub>2</sub>diol-(1.3), hexandiol-(1.6), 1.4-bis (hidroximetil)-ciclohexano, x.8-bis- (hidroxemetil)-triciclo- $[5.2.1.0.2.6]$  de cano, representado x3, 4 ó 5, glicol dietilénico o glicol dipropilénico. Se pueden utilizar los dioles cicloalifáticos en su forma cis o trans o como mezcla de ambas formas.

25. El componente II.3 se utiliza preferentemente en cantida-

30.

des de 0 a 30 % en moles.

5. El ácido hexahidrotereftálico va contenido en el componente de ácido preferentemente en cantidades de 75 a 88 % en moles. Los ácidos pueden utilizarse como ácidos libres para la producción de poliesteres. No obstante, se introducen preferentemente en la reacción los esterres alquílicos inferiores, dándose la preferencia especialmente a los esterres dimétílicos. Como dimetilhexahidrotereftalato se da la preferencia a un isómero cis, trans, tal como se produce en la hidrogenación a alta presión de dimetil-  
10. tereftalato.

Los poliesteres empleados según la presente invención tienen preferentemente un peso molecular de 600 a 1.000. Como peso molecular se determina el peso molecular medio determinado mediante la titulación de grupos finales.  
15.

Se aumenta la viscosidad propia de los poliesteres, según la presente invención, empleando al mismo tiempo -- polioles con más de 2 grupos hidroxílicos. Además se puede regular la viscosidad por medio de los dioles que también se pueden utilizar, si fuese necesario (II.3). El empleo de dioles lineales, de cadenas más largas, reduce la viscosidad, mientras que los dioles cicloalifáticos o bifurcados causan un aumento de la viscosidad.  
20.

La relación de los componentes III.1 : III.2 es crítica para los poliesteres a emplear conforme a la presente invención. En contenidos inferiores a los de la presente invención, de ácido terftálico, o sus esterres alquílicos inferiores, se obtienen a temperaturas de cocción de -- por ejemplo 120° C tan solo recubrimientos insuficiente--  
25. mente duros, mientras que los contenidos demasiado eleva-  
30.

dos de ácido tereftálico conducen a productos cristalinos que no se pueden disolver en los disolventes convencionales de barnices.

5. La producción de los esteres puede llevarse a cabo - según todos los procedimientos conocidos y convencionales - con o sin catalizador, con o sin paso de una corriente - de gas inerte como condensación de disolvente, condensación de fusión o esterificación azeotrópica a temperaturas de hasta 250° C, y si fuese necesario también a temperaturas más elevadas, eliminándose el agua liberada o por ejemplo el metanol. Se puede llevar a cabo la esterificación mediante la determinación de las cifras hidroxílicas y, al emplear ácidos dicarboxílicos libres, adicionalmente mediante la determinación del índice de ácidos. Por regla general se escogen las condiciones de esterificación de -
10. tal modo que sea tan completa como sea posible la reacción. El peso molecular de los esteres se puede regular de este modo mediante la relación de empleo del componente alcohólico (diol y, si fuese necesario, poliol) y el ácido dicarboxílico o sus esteres.
15. Utilizando una parte del componente de ácido en forma de ácido libre, y la otra como ester alquílico, es conveniente llevar a cabo la reacción en dos fases subsecuentes. En este caso se transesterifica en la primera fase -
20. el ester alquílico con una parte o la cantidad total respectivamente de los dioles y/o polioles necesarios para - la producción de los esteres, hasta que se haya eliminado casi totalmente el alcohol. A continuación se añaden los componentes restantes condensándose hasta el grado deseado de transformación con deshidratación.
- 25.
- 30.

- Empleando aminoplásticos de reacción superior, y que endurecen si añadir catalizadores fuertemente ácidos, es conveniente utilizar poliesteres con índices de ácidos de hasta 30 mg. de KOH/g., preferentemente de hasta 20 mg. de KOH/ g. Tales productos se pueden obtener al emplear -
5. ácido dicarboxílicos libres por ejemplo suspendiendo la - reacción en el índice de ácidos deseado. Tales poliesteres obtenidos mediante transesterificación, y que prácticamente no tienen ningunos grupos finales carboxílicos libres,
10. o poliesteres obtenidos mediante esterificación con un índice de ácidos inferior a 5 mg de KOH/g., pueden ser aumentados posteriormente y en lo que se refiere a su índice de ácidos mediante la transformación a 130 - 190° C con ácido carboxílico relativamente muy ácidos, o sus anhidridos, tales como por ejemplo ácido maleínico, ácido eftálico, ácido trimelítico, ácido piromelítico, dándose la preferencia a estos dos últimos. Tales poliesteres pueden -- acidificarse preferentemente hasta que tengan un índice de ácido que oscile entre 5 - 20 mg de KOH/g.,
20. Se escoge la temperatura de esterificación o de transesterificación respectivamente de tal modo que se mantengan reducidas las pérdidas de sustancias lígeramente volátiles que sirven para formar los esteres conforme a la -- presente invención, es decir por lo menos durante la primera fase de la esterificación se trabaja a una temperatura
25. inferior al punto de ebullición de la sustancia base - con el punto de ebullición más bajo.
- Las propiedades de los recubrimientos hechos a base de los poliesteres a emplear conforme la presente invención, dependen del peso molecular medio, la funcionalidad y la
- 30.

composición de los poliésteres. En pesos moleculares medios más elevados por regla general se reduce la dureza de la película de barniz, aumentando por otra parte la elasticidad. Por otra parte, en pesos moleculares bajos disminuye la flexibilidad de la película de barniz, aumentando al mismo tiempo la dureza.

Las diferencias en la composición del poliéster ejercen la misma influencia. Con creciente contenido de unidades de ácido hexahidrotereftálico en la cadena de poliésteres aumenta la elasticidad de la película de barniz, reduciéndose al mismo tiempo su dureza. Con creciente longitud de cadena de los dioles, de cadena abierta, a emplear en cantidades muy pequeñas (II.3), y con creciente participación de dichos dioles en el poliéster, se vuelve más blanda y más flexible la película de barniz. No obstante, empleando para la producción de los poliésteres adicionalmente dioles con cadenas de carbono cortas y bifurcadas o con anillos cicloalifáticos, por regla general los recubrimientos obtenidos a base de dichos ésteres, resultan con creciente porcentaje de dichos dioles en películas más duras y menos elásticas.

También la proporción de moles entre el poliol y el diol es importante para las propiedades mecánicas de las películas de barniz. Con decreciente proporción de moles entre el poliol y el diol disminuye también la dureza de las películas, aumentando al mismo tiempo su elasticidad. Por otra parte, en caso de mayores proporciones en moles entre el poliol y el diol se reduce la flexibilidad de las películas de barniz, mejorándose por otra parte la dureza.

Conociéndose dichas reglas, un experto podrá elegir sin dificultades, y dentro del margen del campo reivindicado, poliesteres con propiedades óptimas para la correspondiente finalidad de empleo de los medios de recubrimiento según la presente invención.

5.

Como aminoplásticos apropiados se pueden utilizar los conocidos productos de transformación de aldehidos, especialmente el formaldehido, con varias sustancias que llevan amino- o amidogrupos, tales como por ejemplo con melamina, urea, diciandiamida y benzoguanamina. Además son apropiadas todas las mezclas resultantes de tales productos, estando especialmente apropiados los aminoplásticos modificados con alcoholes.

10.

Como consecuencia de su reducida viscosidad de sustancia se utilizan preferentemente los aminoplásticos, de moléculas bajas con estructura definida que se pueden mezclar prácticamente en forma ilimitada con los poliesteres a emplear de acuerdo con la presente invención. Tales aminoplásticos con estructura definida son por ejemplo la urea de dimetilol, la benzoguanamina de tetrametilol, la melamina de trimetilol o la melamina hexametilol.

20.

Estos últimos se pueden utilizar también en forma parcial o totalmente esterificada, tal como por ejemplo urea de dimetoximetil, la benzoguanamina de tetrakis-(metoximetil), la benzoguanamina de tetrakis-(etoximetil), los productos parcial o totalmente esterificados de la melamina de hexametilol tal como por ejemplo tetrakis-(metoximetil)-bis-metilolmelamina, pentakis-(metoximetil)-mono-metilolmelamina y hexakis-(metoximetil)-melamina, así como las mezclas de dichas tres sustancias o de hexakis-

25.

30.

(butoximetil)-melamina. Se da la preferencia a los derivados de hexametilmelamina, esterificados con alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono, líquidos en su sustancia a la temperatura ambiente.

5. Al utilizar dichos aminoplásticos, y con objeto de acelerar el endurecimiento, se da la preferencia a la adición de catalizadores fuertemente ácidos tal como por ejemplo el ácido p-toluolsulfónico. Para conseguir barnices de gran estabilidad de almacenaje, se da la preferencia especialmente al empleo de catalizadores bloqueados.

10. En una forma preferente de ejecución se utilizan resinas melámicas, de reacción elevada, de viscosidad relativamente baja, de elevadas moléculas, desarrolladas especialmente para los barnices de cocción pobres en disolventes que se endurecen en forma de películas elásticas y duras sin adición de catalizador con los poliésteres que llevan cantidades reducidas de grupos finales carbonílicos. Dichas resinas melámicas que en la mayoría de los casos están parcialmente esterificadas con metanol y que siguen teniendo un número considerable de grupos metilólicos, sin esterificar, han sido descritas por ejemplo por L.A. Rutter Adhesión 1974, (Número 6), página 178; Aminorresinas del grupo II.

15. Por supuesto los poliésteres a emplear de acuerdo con la presente invención pueden ser combinados también con los aminoplásticos de elevadas moléculas. Por regla general, los poliésteres según la presente invención, pueden ser mezclados con tales resinas aminoplásticas en las proporciones de mezcla reivindicadas sin síntomas de enturbiamiento. No obstante, si las mezclas de aminoplásticos

cos resinosas con los poliesteres según la presente invención condujesen a enturbiamientos, se puede mejorar la compatibilidad transformando los poliesteres y aminoplásticos, en forma ya conocida, entre si en la sustancia o en solución, debiéndose tener cuidado en este caso de que la reacción no progrese hasta la humectificación. Esto se puede conseguir por ejemplo calentando durante poco tiempo la mezcla o una solución de ambas resinas, si fuese necesario, en presencia de un catalizador tal como por ejemplo ácidos orgánicos o minerales.

También es posible añadir al preparado los poliesteres a emplear de acuerdo con la presente invención ya antes o durante la producción de resinas aminoplásticas de por ejemplo urea, benzoguanamina o melamina y aldehidos, siendo por supuesto también posible emplear adicionalmente alcanoles convencionales para la modificación de la resina aminoplástica constituida de esta forma. Ya se conocen los métodos para la obtención de tales resinas de amino aldehido. Para la combinación con los poliesteres a emplear según la presente invención, se dispone de un gran número de aminoplásticos convencionales.

Para la producción de los medios de recubrimiento se mezclan por regla general en primer lugar entre sí el ester y el aminoplástico o la solución de aminoplásticos respectivamente. La proporción por peso entre el poliester y el aminoplástico puede oscilar entre 55 : 45 hasta 90 : 10, preferentemente entre 65 : 35 hasta 85 : 15. La proporción óptima para la correspondiente finalidad de empleo de los barnices de ambos componentes entre sí pue

de ser determinada fácilmente por medio de unos ensayos previos, debiéndose sin embargo tener en cuenta que con frecuencia y como consecuencia del aumento del porcentaje de los aminoplásticos, se aumenta la dureza de los recubrimientos y se reduce su elasticidad, mientras que al revés, o sea al reducir el porcentaje de aminoplásticos, disminuye la dureza y aumenta la flexibilidad.

5.

- De acuerdo con la finalidad de empleo deseada para el medio de recubrimiento, se puede reducir su viscosidad añadiendo pequeñas cantidades de disolventes convencionales de barniz, tal como por ejemplo propanol, i-propanol, butanol, acetato etílico, acetato butílico, glicol etílico, acetato etílico-glicólico, glicol butílico, quetona metílica, quetona metilisobutílica, ciclohexanol, 2-nitropropano, tricloretileno, o mezclas de distintos disolventes de este tipo. También es posible, y se recomienda incluso por razones económicas, utilizar al mismo tiempo más o menos grandes cantidades de disolventes menos polares, tal como por ejemplo xilol, secciones aromáticas, - con un punto elevado de ebullición o mezclas de hidrocarburo alifáticas, tales como por ejemplo bencinas de barniz. La cantidad por rata añadida de dichos disolventes menos polares puede ser elegida a discreción dentro del margen de la solubilidad de los poliesteres empleados y de acuerdo con la presente invención y su compatibilidad con los aminoplásticos utilizados. Según la presente invención no se utilizan para los medios de recubrimiento en ningún caso más de 30% en peso de disolvente.

15.

20.

25.

30.

Los medios de recubrimiento, según la presente invención, además de elevadas cantidades de pigmento, pueden contener los aditivos y sustancias auxiliares convencio-

nales, especialmente los medios de propagación y adicionalmente otros aglutinantes tal como por ejemplo resinas de epoxi y resinas de silicon que contienen grupos hidroxílicos.

5. La proporción entre aglutinante pigmento depende de la finalidad de empleo de recubrimiento. Así pues, se pigmentan los aglutinantes en la proporción de 1 : 0,3 hasta 1 : 1, empleándolos para la obtención de barnices industriales, o barnices cubridores para automóviles.
10. Aún en una proporción de aglutinante pigmento de 1 : 1,1 hasta 1 : 1,3, tal como es normal para el barnizado de embalajes o de bobinas, los recubrimientos tienen propiedades muy buenas. El medio de recubrimiento según la presente invención puede tener contenidos de pigmentos aún mayores, tal como se utilizan por ejemplo para la obtención de capas de imprimación.
- 15.

- Se aplica el medio de recubrimiento obtenido según los procedimientos convencionales untándolos, pulverizándolos, sumergiéndolos o laminándolos -en frío, caliente o muy caliente-, y se cuecen a temperaturas entre 100 y 250°C, preferentemente entre 110 y 200°C y especialmente entre 120 y 180°C. Al emplear derivados de hexametilolme lamina casi totalmente esterificados, y a fin de acelerar la humectificación, se prefiere un catalizador ácido que se añade tal como por ejemplo el ácido p-toluolsulfónico. Dado que al emplear tales catalizadores fuertemente ácidos se puede producir ya a la temperatura ambiente un aumento de la viscosidad de los medios de recubrimiento, es conveniente utilizar catalizadores bloqueados que
- 20.
- 25.

no desarrollan su eficacia catalítica hasta temperaturas más elevadas. Con objeto de mejorar la inalterabilidad - al almacenamiento, y la elaborabilidad electrostática, se da la preferencia al empleo de ácidos bloqueados tal como se describe en la solicitud de patente alemana núm. 2.345.114 o la patente alemana núm. 2.356.768. Al emplear aminoplásticos de reacción superior, se endurece preferentemente sin añadir un catalizador.

Los revestimientos obtenidos según la presente invención tienen un gran número de buenas propiedades. Son altamente brillantes, se pueden pigmentar muy bien, y tienen una adherencia muy buena, especialmente a los metales. Durante los ensayos de pulverización de sal, ensayos tropicales y exámenes en el aparato medidor de condiciones atmosféricas, muestran una excelente protección - contra la corrosión y resistencia a la intemperie. Además, tienen buenas estabilidades de almacenamiento, especialmente al emplear catalizadores bloqueados no-ionógenos o utilizar resinas melamínicas de reacción elevada. Además se destacan los sistemas por su buena estabilidad sobre las superficies verticales durante las operaciones de cocción.

Una destacada propiedad de los medios de recubrimiento según la presente invención es la posibilidad de conseguir recubrimientos elásticos duros aún cuando se varíe la temperatura de cocción en una amplia gama. Los aglutinantes de poliéster/aminoplásticos, hasta ahora conocidos y que se pueden aplicar sin disolventes o con pocos disolventes, permiten obtener recubrimientos elásticos duros así como superestables a la inflamación únicamente en el caso de que se hayan cocido a temperaturas superiores a -

- 130 ó 150° C respectivamente. Para los productos del estado de la técnica, por cierto se pueden emplear también temperaturas más bajas de cocción, pero en este caso hay que conformarse con una prolongación de la duración de la cocción a un tiempo no conveniente en la práctica, o se debe aumentar grandemente la cantidad de catalizador de tal modo y con la consecuencia, que la calidad de los recubrimientos ya no se adapten en todos los campos de aplicación a las exigencias de la práctica. Los recubrimientos según la presente invención están en condiciones para evitar las desventajas descritas. Con otras palabras, con los medios de recubrimiento según la presente invención dispondrá el elaborador de un sistema en el que, independientemente de la clase de grupos existentes de cocción se pueda llevar a cabo el endurecimiento tanto a temperaturas más elevadas como a temperaturas más bajas.
- 5.
- 10.
- 15.

- Dado que los medios de recubrimiento según la presente invención no contienen disolventes orgánicos, o tan sólo muy pocos, no contaminan en absoluto el ambiente, pudiéndose reducir o incluso ahorrar los gastos de una combustión posterior. Como consecuencia de este hecho y la hiperestabilidad a la inflamación, se ofrecen los medios de recubrimiento según la presente invención especialmente para el barnizado industrial en grandes series.
- 20.

25. Ejemplos:

I. Producción de poliéster

- Se calienta durante 2 - 3 horas hasta 180 - 190° C una mezcla de 248 gramos de glicol etilénico (4 moles), 76 gramos de propandiol - (1.2) (1 mol), 600 gramos de dimetilhexahidroterftalato y 194 g. de dimetiltereftalato
- 30.

5. (1 mol) tras la adición de 0,8 ml de una solución de titantetraisopropilato (10% en volumen en isopropanol) agitando todo, haciendo pasar despacio un caudal de nitrógeno y destilación continua del metanol formado. A continuación se aumenta la temperatura despacio hasta 210° C. Después de un total de 22 horas se han quitado casi 256 gramos de metanol. La mezcla clara e incolora del ester muestra un índice de ácidos de 0,9 mg de KOH/g y un índice hidroxílico de 128 mg de KOH/g, de acuerdo con un peso molecular medio de 869. A base de poliester se puede obtener una solución en acetato etilglicólico (al 80%).
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- II. Acidificación de un poliester.  
A 100 granos de un poliester libre de disolvente según I se añaden a 170° C 1,72 gramos de anhídrido de ácido trimelítico, agitando todo y dejándolo durante aproximadamente 1 hora bajo nitrógeno a dicha temperatura. Una vez que se haya enfriado el producto obtenido tiene un índice de ácidos de 9,7 mg de KOH/g. A continuación se disuelve el poliester en acetato etilglicólico (al 80%).
- III. Obtención de un aglutinante.  
Se mezcla en la proporción deseada de sustancias sólidas el poliester o la solución de poliester con un derivado convencional de hexametilolmelamina o una solución de un condensado de alcanol-formaldehído-melamina. Si

el ester y el aminoplástico no fuesen compatibles entre sí, se calienta durante 10 a 60 minutos hasta 50 - 100° C la mezcla de ambos componentes que contiene disolventes empleando las soluciones aminoplásticas.

5.

IV. Obtención de un medio de recubrimiento.

Para la obtención de un medio de recubrimiento se pigmenta por ejemplo en una silla de tres cilindros - si fuese necesario tras la adición de disolventes- en la proporción deseada de aglutinante/pigmento incorporando la correspondiente cantidad de pigmento.

10.

V. Producción y ensayo de los recubrimientos.

Para los efectos de los ensayos se aplicará el medio de recubrimiento a la temperatura ambiente a las chapas de prueba y se cuece en las placas de vidrio. A fin de reducir la temperatura de cocción y al emplear aminoplásticos, de una reacción más inerte, se añade ácido p-toluol-sulfónico o un catalizador -- bloqueado no ionógeno. El espesor de capa de las películas en las que se hace el ensayo, se eleva por regla general a aproximadamente 40  $\mu$ . El ensayo de dureza se hace según DIN 53.157 determinando la dureza de pendulo según König. La elasticidad de los recubrimientos se determina por medio del ensayo de embutición ( profundidad) Erichsen (DIN 53.155). Como medida para la dilatibilidad (ductibilidad) se indica en mm. la embutición de la chapa barnizada a la que empieza a agrietarse

15.

20.

25.

30.

el recubrimiento. Para este procedimiento de ensayo es importante la deformación lenta del recubrimiento (avance de 0,2 mm/ segundo).

5. Los ejemplos indicados con letras son ejemplos de -- comparación. Se pueden desprender de las tablas todos -- los datos referentes a cantidades, tiempo, etc, que no -- se hayan mencionado bajo III hasta V.

Ejemplo A (patente alemana 2.343.436, Ejemplo 8).

10. Se calienta durante 2 a 3 horas hasta una temperatura de 180 a 190° C una mezcla de 62 gramos de glicol etilénico (1 mol) y de 100 gramos de dimetilhexahidrotetrafalato (0,5mol) tras la adición de 1 ml. de una solución isopropanolica al 10% en volumen, de titantetraisopropilato, agitando todo, haciendo pasar despacio un caudal --
15. de nitrógeno y destilando continuamente el metanol. A -- continuación se aumenta la temperatura lentamente hasta 200° C. Al cabo de un total de 16 horas se han quitado -- aproximadamente 32 gramos de metanol. Tras el enfriamiento de la mezcla se añaden 123 gramos de glicol etilénico
20. (2 mol), 148 gramos de anhídrido de ácido ftálico (1 mol) y 73 gramos de ácido adipínico (0,5 mol), calentan -- do todo de acuerdo con el siguiente esquema de temperatura-tiempo: 2 horas a 140° C, 2 horas a 160° C, 4 horas a 180° C, 4 horas a 190° C y 3 a 4 horas a 200° C. Después
25. de la segregación de aproximadamente 36 gramos de agua, se obtiene un poliéster claro con un índice hidroxílico de 237 mg de KOH/g y un índice de ácidos de 4,7 mg de -- KOH/g, lo que corresponde a un peso molecular medio de -- aproximadamente 465. A base de este poliéster y una hexa
30. metilolmelamina convencional, ampliamente esterificada --

con metilo y líquido en la sustancia a la temperatura -- ambiente, así como bióxido de titanio, se obtiene un medio de recubrimiento que contiene 70 partes de poliester, 30 partes de aminoplástico, 80 partes de bióxido de titanio, 8 partes de una solución al 50% de un catalizador de ácido bloqueado, comercialmente convencional y no-ionógeno, así como 20% en peso de acetato etilglicólico. Los revestimientos cocidos a 120° durante 30 minutos, muestran los siguientes valores :

10.

H : < a 50 segundos

T : > a 10 mm.

Ejemplo B (patente alemana 2.457.775, Ejemplo 8)

15. i. A base de 3,5 moles de glicol etilénico, 0,5 mol de propandiol-(1.2) y 3 moles de DMHT, y de acuerdo con el método descrito bajo el párrafo dedicado a la producción de poliester, se produce un poliester que tiene un índice hidroxílico de 170 mg de KOH/g, que corresponde a un peso molecular medio de 659. Con 75 partes del poliester, 25 partes del aminoplástico empleado en el ejemplo A, 80 partes de bióxido de titanio, 2,5 ó 5,0 partes de una solución de p-toluolsulfónico isopropanolico, al 20%, y 43 gramos de acetato de glicol etílico se obtiene un medio de recubrimiento que permite conseguir recubrimientos --

20.

25. con los siguientes valores:

30.

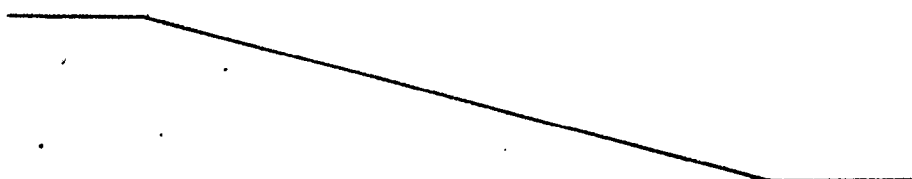


Tabla 1

5.	Condición de cocción [°C/minuto]	Clase y cantidad del catalizador (% en peso en relación al aglutinante)	H [segundos]	T [mm]
	120/30	0,5 pTS	83	> 10
	120/30	1,0 pTS	127	9,7
10.	120/90	0,5 pTS	149	9,7

15. ii. Reemplazando las 2,5 partes de la solución de ácido p-toluol sulfónico, por 8 partes de la solución de catalizador descrita en el ejemplo A, resultan a 120°/30 minutos las siguientes propiedades de recubrimiento:

H: < 50 segundos

T: > 10 mm.

20. iii. Se añaden a 87,5 gramos de una solución al 80% del poliéster acidificado mediante el anhídrido de ácido trimelítico hasta un índice de ácido de 9,9 mg KOH/g. según el ejemplo B/i. en acetato etilglicólico, 33,3 gramos de una solución convencional de una resina melamínica, de --

25. reacción superior, parcialmente metilizada (al 90% en -- isopropanol). A continuación se pigmenta con 80 gramos -- de bióxido de titanio y tras añadir 24,2 gramos de acetato etilglicólico, se cuece a 120° durante 30 minutos. Re

sultado:

30.

H : 56 segundos

T : > 10 mm.

Ejemplo C (Solicitud de patente alemana 2.437.217, Ejemplo 1).

5. i. Se calientan durante 8 horas hasta 200° C 519,4 gramos de anhídrido de ácido eftálico, 57 gramos de ácido adipí nico, 160 gramos de propandiol -(1.2), 159,6 gramos de - glicol etilénico y 81 gramos de glicol neopentílico, au- mentando la temperatura gradualmente, haciendo pasar ni- trógeno y segregando continuamente el agua de reacción -
10. producida, se transforman hasta un índice de ácidos de - 12,6 mg de KOH/g, disolviéndose a continuación en aceta- to de glicol etílico (al 80%). Se mezcla la solución de poliester, en la proporción de sustancias sólidas de 80 : 20, con hexakis-(metoxi)-metilmelamina, frotándose a -
15. continuación con 80 partes de bióxido de titanio. Tras - añadir un gramo de una solución isopropanolica al 20% de ácido p-toluol sulfónico, se diluye en 24 gramos de ace- tato etilglicólico, cociéndose a una temperatura de 170° C después de un recubrimiento durante 30 minutos. El re- cubrimiento que resulta es duro y quebradizo.
- 20.

H : 188 segundos

T : 1,2 mm.

25. ii. Se mezcla la solución al 80% del poliester descrito en el ejemplo C/i. en la proporción de sólidos de 7 : 3 con la resina melamínica, parcialmente metilizada y des- crita en el ejemplo B/iii, pigmentándose a continuación con bióxido de titanio en la proporción de 1 : 0,8.

30.

Tabla 2

Condiciones de cocción [ °C / min. ]	H segundos	T mm.
120/30	126	9,5
170/30	182	0,7

- 5.
10. iii. Con 100 partes de la solución de poliéster al 80% - según el ejemplo C/i, 20 partes de la resina melamínica descrita en el ejemplo A, 80 partes de bióxido de titanio y 1 parte de una solución isopropanólica al 20% en peso de ácido p-toluol-sulfónico, se hace un medio de recubrimiento. Tras la adición de acetato etilglicólico se diluye hasta una viscosidad de 40 segundos en el matraz DIN de 4 mm. (20° C). A continuación se recubre por medio de una espátula una chapa con un espesor de 1 mm. (70 x 200 mm), de tal modo que después de la cocción resultarían en la horizontal espesores de capas de  $50 \pm 3 \mu\text{m}$ . No se recubre la parte inferior de la chapa (5 cm). Tras 10 minutos de ventilación se cuece la placa en suspensión vertical (en caso de estabilidad deficiente se forma un gradiente de espesor de capa - los puntos de medición se encuentran a una distancia de 1,5 cm. del borde superior o inferior respectivamente del recubrimiento. Si hubiese una fuerte tendencia de corrimiento se pueden observar trazos en la zona inferior sin recubrir de la chapa).
- 15.
- 20.
- 25.

30.



Tabla 3

Medios de recubrimiento	Condiciones de cocción (°C/minuto)	H segundos	T mm.	Espesor de capa (um) a 1,5 cm del borde inferior/superior		Trazos
5. Ejemplo Q/iii	120/30	141	10	41	59	Muchos
	170/30	197	1,6	43	61	Señalados
10. Ejemplo 5 a *)	120/30	147	10	48	53	Ningunos
	170/30	182	7,8	49	50	Ningunos

\*) Transformado mediante TMSA en S.2 de 9,3.

Ejemplo D

15.

Con 3 moles de glicoletilénico, un mol de propandiol -(1.2), 1,8 moles de dimetilhexahidrotereftalato y 1,2 moles de dimetileftalato se produce, según el método descrito, un poliéster con un índice hidroxílico de 163 mg de KOH/g y un índice de ácidos de 0,6 mg de KOH/g, de acuerdo

20.

con un peso molecular de 685. El producto obtenido es parcialmente cristalino a la temperatura ambiente y no se puede disolver claramente en los disolventes de barniz -- tal como por ejemplo xilol, acetato butílico, n-butanol, acetato etilglicólico, etc.

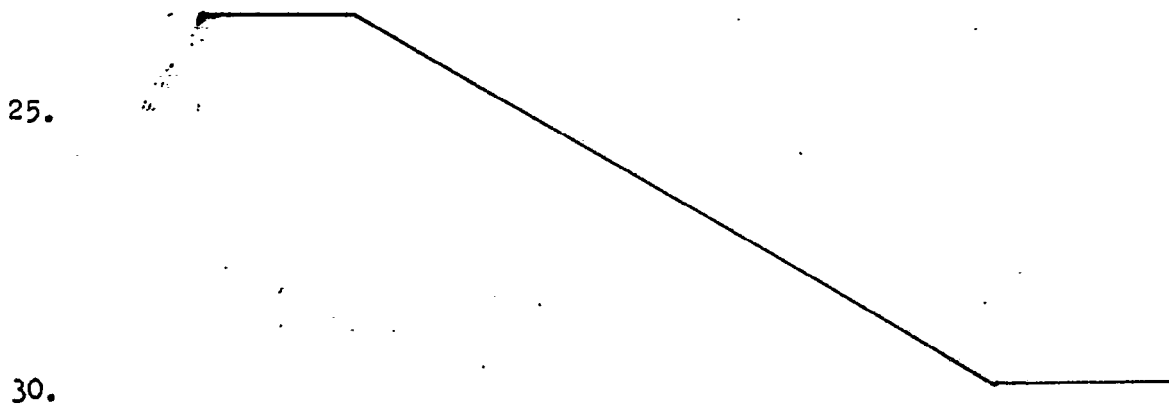
25.

A menos que se indique lo contrario, todas las referencias de cantidades se refieren al peso.

30.

Abreviaturas

- PES: PES saturado
- EG: Glicol etilénico
- PG: Propandiol-(1.2).
5. CHDM: 1.4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano.
- Gly: Glicerina
- DMHT: Dimetilhexahidrotereftalato
- DMT: Dimetiltereftalato
- TMSA: Anhídrido de ácido trimelítico
10. pTS: Acido p-toluolsulfónico
- HMM: Hexametilolmelamina convencional, ampliamente es-  
(R) terificada con metilo (MAPRENAL MF 900).
- MFK: Producto de condensación de formaldehído-melami-  
na, comercialmente convencional, de alta reacción,  
15. parcialmente esterificado con metilo; al 90% en  
(R) isopropanol (RESIMENE 730),
- gebl.Kat: Solución aproximadamente al 50% de un ácido cata-  
lizador comercialmente convencional bloqueado y  
(R) no ionógeno (catalizador VESTURIT EL 1203).
20. S.Z.: Índice de ácidos.
- H: Dureza de péndulo (DIN 53.157)
- T: Elasticidad (DIN 53.156).



- Tabla 4 -

Ejemplo nº	PES de (mol)	Peso molecular medio de PES	Relación de peso PES: Aminoplástico: TiO <sub>2</sub>	Clase de amino-plástico	Clase y cantidad del catalizador (% en peso, en relación al aglutinante)	Condiciones de cocción [°C/min.]	H [seg.]	T [mm.]
1	1,25 EG	385	7,5 : 2,5 : 8 "	HMM "	0,5 PTS "	120/30	173	8,9
	1,25 PG					170/30		
2	1,275 DMHT	710	7,5 : 2,5 : 0 " 7,5 : 2,5 : 8 " 7,5 : 2,5 : 0 "	HMM " " " "	0,5 PTS " " " "	120/30	224	>10
	0,5 DMHT					140/30	225	>10
	0,5 DMHT					120/30	154	9,8
	0,5 DMHT					140/30	162	8,2
3	3,2 EG	725	7 : 3 : 8 "	MFK "	- -	120/30	121	>10
	0,8 CHDM					160/30	171	7,1
4	2,65 DMHT	865	8 : 2 : 0 " 8 : 2 : 8 "	HMM " " "	0,5 PTS " " "	120/30	197	>10
	0,35 DMHT					170/30	232	9,8
	(transformado mediante TMSA en S.Z de 9,3)					120/30	157	>10
	1 DMHT					140/30	187	>10

5 a	4 1 3,5 0,5	EG CHDM DMHT DMT	965	7,5 : 2,5 : 8	HMM "	0,5 pts "	120/30 170/30	153 192	9,9 8,7
5 b	transformado mediante TMSA en S.Z. de 9,3			7 : 3 : 8	MKF "	- -	120/30 160/30	153 189	>10 8,8
6	1 3 1 3,5 0,5 (transformado mediante TMSA en S.Z. de 9,6)	EG PG CHDM DMHT DMT	1 020	7 : 2,7 : 8	MFK "	- -	120/30 160/30	139 170	9,4 7,3
7	3 2 3,5 0,5 (transformado mediante TMSA en S.Z. de 9,6)	EG CHDM DMHT DMT	1 190	7 : 2,7 : 8	MFK "	- -	120/30 140/30	185 198	9,8 8,9
8	3,5 3,5 5,05 0,95	EG PG DMHT DMT	1 425	7,5 : 2,5 : 8 "	HMM "	0,5 pts "	120/30 170/30	156 189	>10 8,6
9	3,2 0,5 0,3 2,5 0,5	EG PG Gly DMHT DMT	715	7,5 : 2,5 : 8 "	HMM "	0,5 pts "	120/30 120/30	139 153	9,7 9,1

N O T A

5. Hecha la descripción del presente invento se hace -  
constar que esta solicitud se acoge a la prioridad de la  
solicitud alemana Nº P 27 21 989.2-43, depositada el 14  
de Mayo de 1977, y que se declaran como nuevas y de pro-  
pia invención las reivindicaciones siguientes:

10. 1.- Procedimiento para la preparación de agentes de  
recubrimiento líquidos sobre una base pobre en disolventes  
o exenta de los mismos, esencialmente constituidos por un  
ligante y, eventualmente, agentes auxiliares convenciona-  
les, caracterizado por preferentemente mezclar o co-con-  
densar 45 al 10% en peso respecto al ligante de un amino-  
plasto y/o sus prefases de bajo peso molecular, con 55 a  
15. 90% en peso respecto al ligante, de poliésteres con un -  
peso molecular entre 300 y 1.500 que presentan a lo me--  
nos dos grupos bifuncionales que son predominantemente -  
grupos de hidroxilo o mezclas de estos poliésteres, obte-  
nidos estos últimos por reacción de condensación bajo --  
20. tratamiento térmico y liberación de los productos de con-  
densación volátiles entre un componente poliólico y un -  
componente de ácido dicarboxílico constituido por 67 -  
92%, preferentemente 75 - 88% en moles de ácido hexahi--  
drotereftálico y 33 - 8%, preferentemente 12 - 25% en mo-  
25. les de ácido tereftálico, siendo posible incorporar en -  
la condensación de la mezcla, en vez de aminoplastos, --  
también productos de partida para su obtención.

30. 2.- Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación  
1, caracterizado porque en la reacción de condensación -  
previa, formadora de los poliésteres condensables, parti-

cipa en calidad de componente poliólico reactivo con los ácidos hexahidrotereftálico y tereftálico, una composición formada por:

- 5. - 0 a 50% en moles de uno o varios polioles alifáticos con 3 a 4 grupos hidroxilo y 3 a 6 átomos de carbono y, respectivamente,
- 100 a 50% en moles de un producto constituido a su vez por:
  - 10. - 10 a 90% en moles de etilenglicol y 9 a 10% en moles de propanodiol (1,2), con 0 al 40% en moles de uno o varios dioles alifáticos o cicloalifáticos adicionales, cuyos grupos hidroxilo están separados por 2 a 8 átomos de carbono, los cuales pueden estar a su vez substituidos por átomos de oxígeno separados entre si y de los grupos hidroxilo por lo menos por dos átomos de carbono.
- 15.


3.- Procedimiento para la preparación de agentes de recubrimiento líquidos sobre una base pobre en disolventes o exenta de los mismos.

- 20. Según se describe y reivindica en la presente Memoria que consta de 28 hojas foliadas y mecanografiadas -- por una sola cara.

Madrid, a 13 MAYO 1978

CHEMISCHE WERKE HÜLS AG.

- 25. p.a. JAIME ISEAN  
p.p.

  
Firmado: JESUS PICAZO