

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

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



ESPAÑA

18	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	471085		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			23 JUN. 1978		

57 DIC. 1978

PATENTE DE INVENCION

20	PRIORIDADES:	22	FECHA	23	PAIS
	21				
	NUMERO				
	P 27 28 568.3		24 de junio de 1.977		República Federal Alemana.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			COXF; CO9D		

54	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGLUTINANTES PARA LACAS.

71	SOLICITANTE (S)
	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72	INVENTOR (ES)

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	GOMEZ ACEBO.

La invención se refiere a aglutinantes para lacas, de secado al aire y de secado al horno, de copolímeros de estireno, hidroxialquil(met) acrilatos y (met) acrilatos, en los cuales los grupos hidroxilo, después de la preparación de los copolímeros, se esterifican parcialmente con ácidos grasos secadores y, a continuación se hace reaccionar con anhídridos de ácido dicarboxílico a semiéster. Los aglutinantes tienen índices de acidez final de 5 a 30 que se componen de un índice de acidez de 1 a 10, determinado después de la esterificación parcial con los ácidos grasos secantes, y un índice de acidez de 1 hasta 29, resultante de la reacción con anhídridos de ácido dicarboxílico a semiésteres. Tales aglutinantes para lacas tienen una muy buena recepción y humectación con pigmentos y se caracterizan por buenas propiedades de secado. Para el margen de secado al aire deberán contener los aglutinantes índices de acidez final de 5 hasta 15, especialmente de 5 hasta 12, que se compone del índice de acidez de 1 hasta 10, después de la esterificación parcial con los ácidos grasos secantes y un índice de acidez de 1 hasta 14, especialmente 2 hasta 11, resultante de la formación del semiéster.

Ya se conoce el preparar los copolímeros de estireno, hidroxialquil(met)acrilatos (met) acrilatos, y ácidos mono- o dicarboxílicos polimerizables, mezclarlos con aceite de ricino, y después de agregar los aminoplastos, tales como resinas de melamina- o úrea-formaldehído emplearlos como aglutinantes para lacas de cochuración reticulables a temperaturas más elevadas. Mediante la mezcla con el aceite de ricino se pueden reducir las temperaturas de cochuración a 80-150°C (véase publicación alemana DOS 1.669.053 y patente belga 664.449).

Una gran desventaja de estos aglutinantes consiste en que no se pueden emplear como aglutinantes de secado al aire.

Por la patente US 3.284.385 se conoce además el esterificar ácidos grasos insaturados secantes con hidroxialquilmono(met)acrilatos, copolimerizar aniónicamente estos monómeros modificados con otros monómeros y emplear los copolímeros obtenidos como aglutinantes para lacas de secado al aire y/o en el horno. La polimerización aniónica exige sin embargo un considerable gasto industrial y unos monómeros especialmente puros, libres de alcohol y agua. Además, se pueden presentar reacciones secundarias del iniciador aniónico o bien del "living polymer" con los grupos éster (formación de cetona). Como se desprende de la columna 7, líneas 55-75 de este escrito en la polimerización radical de los monómeros mencionados se obtienen polímeros reticulados, ya que también polimerizan los enlaces dobles de los ácidos grasos secantes. Además, por la permanencia de los iniciadores aniónicos en los aglutinantes de laca se puede perjudicar fácilmente la durabilidad de los revestimientos preparados de los aglutinantes de laca.

Según la patente US 3.288.736 se copolimerizan, entre otros, estireno, hidroxialquil(met)acrilato y (met)acrilato y a continuación se esterifica con ácidos grasos secantes o no secantes a aglutinantes de laca que presentan índices de acidez inferiores a 20 (según los ejemplos 12-20) e índices OH de 10 hasta 90. En el caso de los sistemas secadores al aire los índices OH deberán ser de 10 a 20. Lo desventajoso en estos sistemas son los índices de acidez relativamente altos para las lacas secadoras al aire que oscila entre 12 y 20, tal y como se desprende de los ejemplos. De estos números resulta que hasta un 10% de ácidos grasos libres en el aglutinante no

se esterificaron a la molécula de polímero faltandoles por lo tanto a un número proporcional correspondiente de moléculas de polímero los ácidos grasos secantes. Además, los ácidos grasos libres muestran, al igual que los aceites naturales, malas propiedades de secado ya que primeramente se han de enlazar muchos enlaces oxidativos antes de que se forme un revestimiento reticulado, siendo un ejemplo de esto los tiempos de reticulación muy largos de los aceites puros en comparación con las resinas alquílicas ya previamente condensadas de mayor peso molecular. Finalmente le faltan a estos aglutinantes los grupos carboxilo en la molécula del polímero tan importantes para la reticulación del pigmento.

El problema de mejorar la recepción y reticulación de pigmento en los aglutinantes de laca de secado al aire se solucionó en los copolímeros de estireno, glicidil(met)acrilato y (met)acrilato, esterificados con ácidos grasos secantes, acidificando estos con anhídridos de ácidos dicarboxílico a productos con índices de acidez de 20-60 (veáse publicación alemana DOS 1.720.697). Los aglutinantes así modificados muestran, aparentemente debido a sus elevados índices de acidez, una recepción y reticulación de pigmento muy buena, presentan un rápido secado total, unos tiempos de secado relativamente constantes y una buena elaborabilidad técnica a lacas y dan películas con buena elasticidad y dureza. Como muchas lacas de secado al aire tienden las lacas terminadas, sin embargo durante su almacenamiento a una indeseada formación de piel y a espesamientos, precisando por lo tanto la adición de un agente evitador de la formación de piel. Si a las lacas de resina de acrilato descritas se les agregan agentes para evitar la formación de piel, tal como las oximas o compuestos fenólicos

5 usuales para las lacas de secado al aire, entonces se evita una formación de piel durante el almacenamiento de las lacas o bien se retrasa ésta durante largo tiempo. Las lacas así preparadas muestran sin embargo un retardo muy grande al se-
10 car, especialmente hasta estar secas libres de pegajosidad. Este retraso en el secado que imposibilitan el empleo práctico de estas lacas de acrilato de secado al aire se refuerza más aún contra más tiempo se almacenaron las lacas antes de su aplicación. Al transferir la medida de acidificar las re-
15 sinas de acrilato esterificados con ácidos grasos secantes con-
teniendo grupos OH, con anhídridos de ácido dicarboxílico a semiésteres, a los aglutinantes según la patente US 3.288.736 hubiesen sido de esperar las mismas desventajas, especialmente en los sistemas de secado al aire.

15 Además es conocido que la presencia de ácidos orgánicos libres en las lacas o en las imprimaciones de color a base de ésteres originan dificultades, por ejemplo, por la formación de jabones con pigmentos básicos que, en mezcla, dan una viscosidad indeseadamente alta. Además, la presencia
20 de un 10% de ácidos libres afecta el brillo metálico en las pinturas de aluminio y produce una disminución de la capacidad de resistencia contra la humedad en los medios de pintura (veá-
se publicación alemana DAS 1.096.518, columna 1, líneas 1-3). En el caso de la combinación de resinas de laca a base de re-
25 sinas alquídicas con aminoplastos dan los índices de acidez demasiado elevados un endurecimiento demasiado rápido y conducen, según la publicación alemana DAS 1.520.895, a unas propie-
dades de película mecánicas y químicas malas, o bien en la combinación de poliésteres con isocianatos se presenta una forma-
30 ción de burbujas (veáse patente británica 896.711).

El cometido de la presente invención es, por lo tanto, modificar los aglutinantes de secado al aire de la patente US 3.288.736 de manera que, además de una muy buena recepción de reticulación de pigmentos, una buena elaborabilidad en la industria de las lacas, una alta dureza y buena elasticidad así como buen brillo en la película secada, resulten, también después de agregar un agente para evitar la formación de piel, bajo condiciones de secado constantes unos tiempos de secado constante. Por otra parte, los aglutinantes se

5
10
15

deberan poder emplear también en combinación con aminoplastos, fenoplastos o poliisocianatos enmascarados como sistemas de secado al horno.

El cometido se solucionó esterificando parcialmente los copolímeros de estireno, hidroxialquil(met)acrilato y (met)acrilatos con un porcentaje de composición determinado, con ácidos grasos secantes a productos con índices de acidez de 1-10, y a continuación acidificando con anhídridos de ácido dicarboxílico a semiésteres con índices de acidez totales de 5 hasta 30, preferentemente 5 hasta 15.

Objeto de la invención es, por lo tanto un procedimiento para la obtención de aglutinantes de laca de secado al aire y al horno, preferentemente de secado al aire, de unidades copolimerizadas de

20
25
30

5-40% en peso de estireno,
10-50% en peso de como mínimo un hidroxialquil(met)acrilato con 2-4 átomos de carbono en el grupo alquilo y
10-40% en peso de como mínimo un éster de ácido (met)acrílico, con 1-10 átomos de carbono en el componente alcohol, esterificado con
10-50% en peso referido al copolímero y a los ácidos grasos se-

cantes y anhídrido de ácido dicarboxílico, en ácidos grasos secantes,

5 caracterizado porque 10 hasta 70 moles-% de los grupos hidroxilo de las unidades de hidroxialquil(met)acrilato incorporadas se esterifican con ácidos grasos secantes y, a continuación, 0,5 hasta 20 moles-% de los grupos hidroxilo de las unidades de hidroxialquil(met)acrilato incorporadas se hacen reaccionar con un 0,5 hasta 10% en peso, referido al aglutinante de laca, de como mínimo un anhídrido de ácido dicarboxílico
10 cíclico al semiestér del correspondiente ácido dicarboxílico con un índice total de acidez de 5 hasta 30, componiéndose el índice de acidez total de un índice de acidez de 1 hasta 10, determinado después de la esterificación con los ácidos grasos secantes y proveniente de los ácidos grasos libres, y de
15 un índice de acidez de 1 hasta 29, determinado en el aglutinante de laca libre de disolvente (producto final) y proveniente de la formación del semiestér. Preferentemente será el índice de acidez total de 10-30.

Preferentemente se emplean copolímeros de

20 5 - 20% en peso de estireno,
20 - 40% en peso de 2-hidroxietil(met)acrilato, 2-hidropropil(met)acrilato o sus mezclas y
20-40 % en peso de como mínimo un (met)acrilato de alquilo con 1 hasta 8 átomos de carbono en el componente alcohol
25

y preferentemente se esterifica el copolímero con 20 hasta 40% en peso, referido al aglutinante, de ácidos grasos secantes. El margen preferente de los anhídridos de ácido dicarboxílico cíclico con 4-9 átomos de carbono empleados asciende
30 a 0,5-3% en peso, referido al aglutinante. El aglutinante sig-

nifica copolímero y ácidos grasos secantes y anhídrido de ácido dicarboxílico.

5 Como anhídridos de ácido dicarboxílico para la adición a los grupos hidroxilo de los productos de reacción del hidroxialquil(met)acrilato/copolímero y ácidos grasos se-
cantes son adecuados, por ejemplo el anhídrido de ácido succí-
nico, anhídrido del ácido maléico, anhídrido del ácido ftálico,
anhídrido del ácido tetrahidroftálico y sus isómeros o bien
10 las mezclas de estos anhídridos de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido metil-
hexahidroftálico, anhídrido de ácido endometilentetrahidroftá-
lico. Preferentemente se emplean los anhídridos del ácido
tetrahidroftálico.

15 Como ácidos grasos secantes se emplean los áci-
dos grasos secantes naturales y/o los ácidos grasos secantes
isomerizados, preferentemente las mezclas de ácidos grasos
secantes naturales y ácidos grasos secantes isomerizados, espe-
cialmente ácidos grasos secantes isomerizados.

20 Acidos grasos secantes naturales, son, 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 Tall y aceite de alazor en su composición
natural, es decir, estos ácidos grasos secantes naturales re-
25 presentan mezclas de ácidos grasos saturados, una y/o varias
veces insaturados con propiedades secantes poseyendo los ácidos
grasos varias veces insaturados enlaces dobles esencialmente
aislados. Por ejemplo, los ácidos grasos de los aceites ante-
riormente mencionados tienen aproximadamente la siguiente
composición en porcentos en peso:

		Aceites			Semi- lla de al godón	Caca huete	Tall	Alazor
		Linaza	Soja	Gira- sol				
	Mirístico	(C ₁₄) 0,2	-	-	3,3	0,5	-	0,1
5	Palmítico	(C ₁₆) 5,6	6,5	3,5	19,9	7,8	4,6	4,5
	Stearico	(C ₁₈) 3,5	4,5	2,9	1,3	3,1	4,6	2,0
	Araquínico	(C ₂₀) 0,6	0,7	0,6	0,6	2,4	-	0,4
	Behénico	(C ₂₂) -	-	-	-	3,1	-	0,4
	Lignocérico	(C ₂₄) 0,1	-	0,4	-	1,1	-	-
10	Oléico	(C ₁₈) 21,0	33,5	34,1	29,6	56,0	30	20
	Linólico	(C ₁₈) 24,0	52,5	58,1	45,3	26,0	24	70
	Linolénico	(C ₁₈) 45,0	2,3	-	-	-	8	3

15 Los ácidos grasos secantes naturales contienen aproximadamente

5-25% en peso de ácidos C₈-C₂₄-grasos saturados

20-60% en peso de ácidos C₁₈-grasos monoolefínicamente insaturados, especialmente ácido oléico,

20 20-75% en peso de ácidos C₁₈-grasos tres y/o dos veces insaturados, esencialmente con enlaces dobles aislados.

25 Los ácidos grasos secantes y somerizados a em plear contienen un 30-75% en peso de ácidos grasos conjugados y se pueden obtener por isomerización de los ácidos grasos secantes naturales. Ácidos grasos conjugados son los ácidos C₁₈-grasos como mínimo con dos enlaces dobles conjugados.

Como ejemplos sean mencionados:

30 ácido 9,11-linólico, ácido 10,12-linólico, ácido 8,10-octadecadiénico, ácido eleostárico (=9,11,13-octadecatriénico), ácido pseudoeleosteárico (=10,12,14-octadecatriénico), ácido parinárico (=9,11,13,15-octadecatetraénico), ácido licánico (=ácido

4-ceto-9,11,13-octadecatriénico) y los estereoisómeros de los ácidos antes mencionados, preferentemente ácido 9,11-linólico y ácido eleostearínico y sus estereoisómeros.

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

10 Los ácidos mencionados se describen, por ejemplo, en Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie (1956), tomo 7, páginas 468-486. Véase también Beilsteins Handbuch der organischen Chemie (1961), cuarta edición, tomo 2, tercer tomo de complemento, página 1476 hasta 1520.

15 Los copolímeros que se han de emplear para la esterificación con los ácidos grasos secantes y para la formación de semiéster con anhídrido de ácido tetrahidroftálico se obtienen según procedimientos de polimerización conocidos. Estos contienen los monómeros incorporados en distribución estadística y tienen pesos moleculares medios (\bar{M}_n , promedio numeral) de aproximadamente 2000 hasta 8000, preferentemente 2000 hasta 4000, determinado en xileno según el método de la reducción de la presión de vapor. Pesos moleculares más bajos empeoran la actividad de secado, también en presencia de oximas.

25 La esterificación de los copolímeros que contienen grupos hidroxilo con ácido graso se efectúa a temperaturas entre unos 160°C y 200°C, preferentemente a 170°C-180°C. Preferentemente se efectúa la esterificación en disolventes orgánicos, tales como xileno, glicolacetato etílico, solventnafta.

30 La adición de los anhídridos de ácido dicar-

boxílico y las mezclas de estos anhídridos a los grupos hidroxilo de los copolímeros que contienen ácido graso obtenidos bajo formación de semiésteres se efectúa a temperaturas de unos 50°C - 180°C , preferentemente a 100°C - 140°C .

5 Preferentemente se esterifican 30 hasta 60 moles-% de los grupos hidroxilo de las unidades de (met)acrilato de hidroxialquilo incorporado con ácidos grasos secantes y preferentemente, se hacen reaccionar a continuación 1 hasta 10 moles-% de los grupos hidroxilo de las unidades de (met) 10 acrilato de hidroxialquilo incorporado con anhídridos de ácido dicarboxílico al semiéster de los correspondientes ácidos dicarboxílicos.

La esterificación de los copolímeros conteniendo grupos hidroxilo con los ácidos grasos se efectúa siempre 15 hasta un índice de acidez de 1 a 10, (producto de esterificación libre de disolvente) y esto, independientemente de si se han de obtener aglutinantes de secado al aire o en estufa. Después de la reacción a continuación con anhídrido de ácido dicarboxílico pueden ascender los índices de acidez (índice de 20 acidez total) del aglutinante libre de disolvente de 5 a 30.

Para el margen de secado al aire el índice de acidez total del aglutinante libre de disolvente deberá ascender de 5 a 15, preferentemente de 5 hasta 12, es decir, 25 de la reacción con el anhídrido de ácido dicarboxílico resultan índices de acidez de 1 hasta 14, preferentemente de 2 hasta 11. El valor 2 en el margen preferente se obtiene con un índice de acidez de 10 después de la esterificación con ácidos grasos secantes y el índice de acidez total 12.

Adicionalmente se pueden emplear los aglutinantes en el sector de las lacas de cochuración cuanto el in- 30

dice de acidez total asciende a 15 hasta 30, resultando de la reacción con el anhídrido de ácido dicarboxílico índices de acidez de 12 hasta 29. Los aglutinantes de la presente invención crean por primera vez la posibilidad de obtener el margen de los acrilatos conteniendo grupos de secado al aire con relaciones de hidroxilo y de ácido graso arbitrarias y crear de esta manera las medidas para la acidificación de los tipos de ácido mixto que no sufren ninguna influenciación de secado y, sin embargo, reúnen en sí las ventajas de las propiedades fomentadoras de la reticulación de los pigmentos y que, adicionalmente, también se pueden ajustar con resinas de melamina para secado en horno bajo autocatalización.

Los aglutinantes de la presente invención muestran pesos moleculares promedios \bar{M}_n (promedio numeral) de unos 2000 hasta 10.000, determinado en xileno según el método de la reducción de presión de vapor.

Se caracterizan por una excelente recepción y reticulación de pigmento, reducido amarilleamiento, rápido secado total así como buena elaboración en la técnica de las lacas y dan unas películas endurecidas con alto brillo, buena elasticidad y dureza. Los aglutinantes de la presente invención se elaboran en forma conocida, disueltos en disolventes orgánicos, por ejemplo, xileno, mezclas de aromato, etilglicol acetato, proporcionalmente en bencina para lacas y en caso dado como lacas claras, preferentemente sin embargo pigmentados con los pigmentos usuales, con agentes auxiliares, tales como agentes para la fluidificación, secantes, etc, en cantidades usuales.

Como agente para evitar la formación de la piel se pueden emplear aldoximas o cetoximas, por ejemplo, butanon-

oxima, en cantidades de 0,1 hasta 2,0% en peso, referido al aglutinante sólido.

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

10 A los aglutinantes de la presente invención se les pueden agregar, para variar las propiedades de la película y esto es otra ventaja especial, también poliisocianatos o bien resinas de melamina que, a través de grupos hidroxilo en caso dado existentes, producen una reticulación adicional, aportando mayor dureza y resistencia así como un acabado de montaje más rápido que los lacados frescos.

15 La preparación de las películas de lacas se puede efectuar según métodos usuales, tales como aplicación a brocha, pulverización, inmersión, con rasqueta, etc, sobre sustratos 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. Naturalmente se pueden emplear también temperaturas de secado más bajas, o más altas.

20 Las indicaciones de porcentos y partes indicadas en los ejemplos se refieren al peso, siempre que no se señale otra cosa.

25 EJEMPLO COMPARATIVO 1.-

30 Este ejemplo comparativo indica que las lacas blancas de aglutinante según la publicación alemana DOS 1.720.697 también después de agregar los agentes para evitar la formación de piel usuales secan libres de pegajosidad con más len-

5 titud y, según la selección de la receta, gelifican más prematuramente que las lacas blancas preparadas con el aglutinante según la presente invención. Las lacas blancas preparadas según la publicación alemana DOS 1.720.697 sin la adición de un agente evitador de la formación de piel con aglutinantes no tienen ninguna estabilidad al almacenamiento.

10 Según el ejemplo 1 de la publicación alemana DOS 1.720.697 se calienta una solución de 120 g de estireno, 78 g de metilmetacrilato y 102 g de glicidilmetacrilato 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. La transformación asciende entonces 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 segundos a 20°C.

15 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.

20 El índice de acidez de la solución asciende entonces a 5.

25 La solución de reacción clara, amarillo pálido, 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 aproximadamente un 50% en peso de contenido en sólidos con un índice de acidez de 16, correspondiente a un índice de acidez de aproximadamente 32, referido al aglutinante sólido.

Receta A..- Una laca blanca preparada de:

170 partes de solución de aglutinante (al 50%)

30 65 partes de pigmento de dióxido de titanio tipo rutilo,

64 partes de xileno,

1,2 partes de solución de octoato de zinc (8% de contenido de metal)

3 partes de etilglicolacetato,

5 1,5 partes de agente para evitar 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,

10 1 parte de solución de octoato de cobalto (6% de contenido de metal)

3,3 partes de solución de zirconio (6% de contenido de metal).

15 Una película preparada de esta laca blanca ha secado libre de pegajosidad después de 13 horas y presenta por lo tanto un retraso en el secado originado por las oximas de aproximadamente 10 horas.

20 Una laca de composición idéntica, pero sin el agente para evitar la formación de la piel si bien seca recién después de su preparación con mayor rapidez (seco al polvo 15 minutos, seco libre de pegajosidad después de 3 horas), la laca misma forma sin embargo después de pocas horas una piel o bien gelifica.

En forma similarmente desfavorable se comporta en comparación una laca del mismo aglutinante según la receta de la publicación alemana DOS 1.720.697.

25 EJEMPLO COMPARATIVO 2 CON RESPECTO A LA PATENTE US 3.288.736.-

Este ejemplo comparativo muestra las propiedades de secado asimismo insatisfactorias de este aglutinante. Según las indicaciones del ejemplo 1 de la patente se copolimerizan como allí indicado

30 35,0 partes de ácido graso de aceite talolético

25,1 partes de hidroxipropilmetacrilato

30,0 partes de metilmetacrilato,

5,9 partes de estireno,

3,0 partes de di-terc.-butilperóxido,

5 1,0 partes de laurilmercaptano,

y después se esterifica con 700 partes en peso de ácido graso de aceite taloléico a 220°C hasta un índice de acidez de aproximadamente 20 y de la viscosidad Z_1 , correspondiente a una viscosidad de unos 2000 cP, medido en la forma de suministro al 60% a 20°C.

10

Una laca blanca preparada de este aglutinante según la receta A si bien ha secado en forma seca al polvo después de 0,5 horas esta sin embargo libre a la pegajosidad solo después de 24 horas.

15

La comprobación del origen de este secado tan lento indica que los polímeros en que se basa tienen un peso molecular medio de aproximadamente 1300 (promedio numeral).

Ensayo Comparativo 3.-

20

Para aclarar la suposición de que solamente es suficiente una elevación del peso molecular para eliminar estos defectos en las lacas blancas pigmentadas se repitió el ensayo comparativo 2 continuando la reacción con el ácido graso taloléico hasta formarse un aglutinante de mayor peso molecular con el peso molecular M_n 2600. La viscosidad de estos productos condensados ulteriormente a 220°C ascendió a 8500 cP (al 60% en xileno) a 20°C, lo que se encuentra más allá de la escala de Gardner de Z 4.

25

Una laca blanca de este aglutinante, preparada según la receta A, seca ahora en un tiempo relativamente corto. Después de 0,5 horas está seco al polvo y después de 3 horas

30

libre de pegajosidad.

Sin embargo tiene la gran desventaja de que para ser elaborable precisa de una alta proporción de disolvente orgánico.

5 Mientras el aglutinante del ejemplo comparativo 2 con un contenido en sólidos de un 40% tiene una viscosidad de 37 "(DIN 53211) tiene el aglutinante del ejemplo 3 con igual contenido en sólidos una viscosidad de 97" y, para obtener la misma viscosidad se ha de seguir diluyendo con xileno.

10 EJEMPLO.-

 Según el ensayo comparativo 2 se prepara un copolímero de

35,1 partes de hidroxilpropilmetacrilato

30,0 partes de metilmetacrilato

15 5,9 partes de estireno,

3,0 partes de di-terc.-butilperóxido

1,0 partes de dodecilmercaptano

copolimerizando como allí indicado.

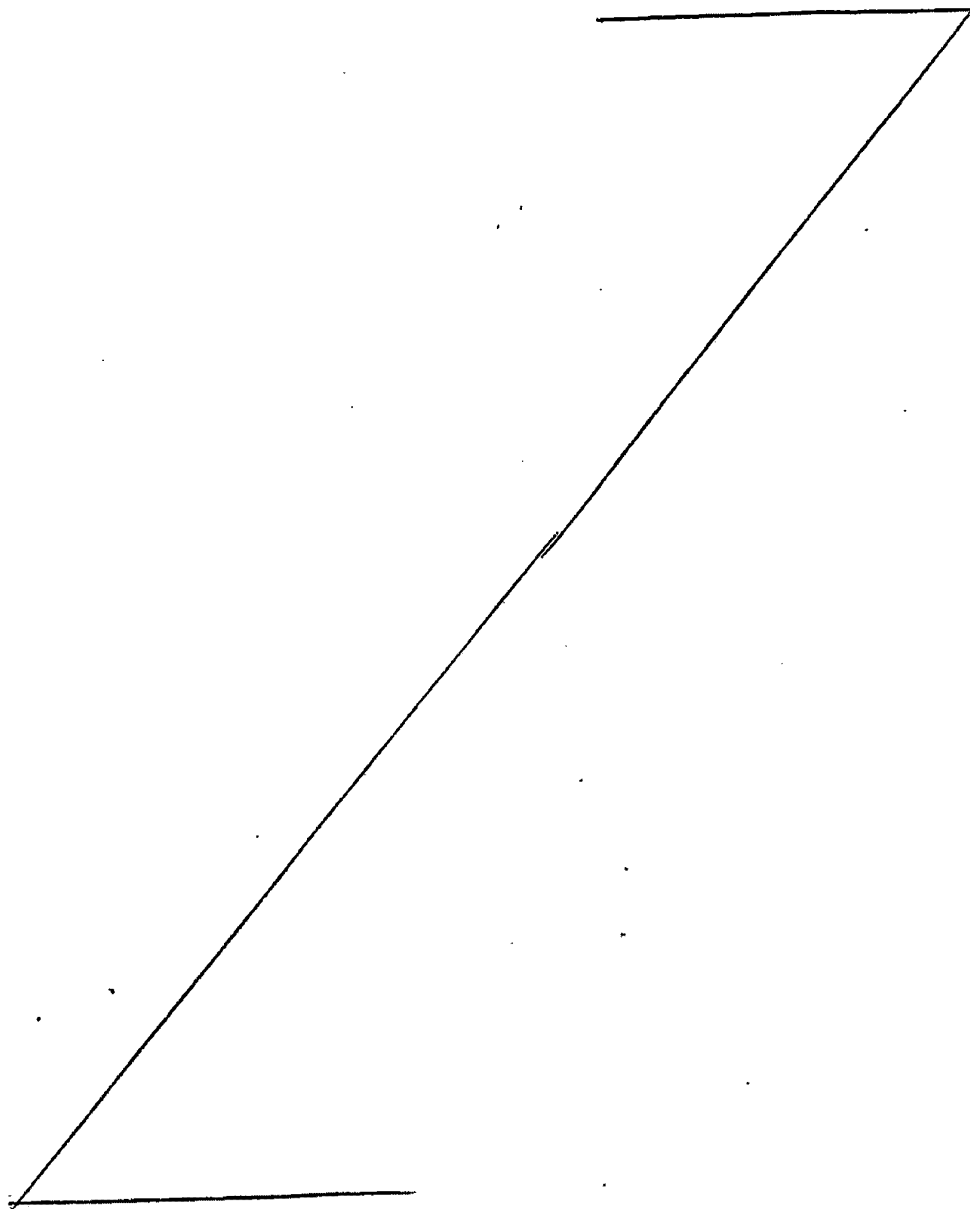
20 En lugar de 35,0 partes de ácido graso taloléico se esterifica sin embargo en la segunda etapa solo con 30,0 partes de ácido graso taloléico por lo demás bajo las mismas condiciones hasta el índice de acidez 9, después sin embargo en una ulterior reacción con 0,8 partes de anhídrido de ácido tetrahidroftálico a 120°C en el transcurso de 15 minutos

25 se prepara un semiéster del índice de acidez 10 y de la viscosidad 9590 cP (al 60% en xileno) a 20°C o bien 56" (al 40% en xileno según DIN 53.211) y el peso molecular M_n 2200.

30 Este semiéster claramente de más baja viscosidad suministra según la receta A una laca blanca de buena elaborabilidad que seca al polvo en 0,5 horas y libre de pegajosidad

en 3 horas y, en comparación con el ensayo comparativo 2 más viscoso, tiene la ventaja de una menor necesidad de disolvente.

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de aglutinantes para lacas de copolímeros de unidades copolimerizadas de 5-40% en peso de estireno,
5 10-50% en peso de como mínimo un (met)acrilato de hidroxialquilo con 2-4 átomos de carbono en el grupo alquilo y
10-40% en peso de como mínimo un (met)acrilato con 1-10 átomos de carbono en el componente alcohol, esterificado con
10-50% en peso, referido al copolímero y a los ácidos grasos secantes y anhídrido de ácido dicarboxílico, en ácidos
10 grasos secantes,
caracterizado porque 10 hasta 70 moles-% de los grupos hidroxilo de las unidades de (met) acrilato de hidroxialquilo incorporadas se esterifican con ácidos grasos secantes y, a continuación, 0,5 hasta 20 moles % de los grupos hidroxilo de las unidades de (met)acrilato de hidroxialquilo incorporadas se hacen reaccionar con 0,5 hasta 10% en peso, referido al aglutinante de laca, de como mínimo un anhídrido de ácido dicarboxílico cíclico al semiéster del correspondiente ácido dicarboxílico cíclico al semiéster del correspondiente ácido dicarboxílico con un índice de acidez total de 5 hasta 30, componiéndose el índice de acidez total de un índice de acidez de 1 hasta 10, determinado después de la esterificación con los ácidos grasos secantes y proveniente de los ácidos grasos libres, y un índice de acidez de 1 a 29, determinado en el aglutinante de laca libre de disolvente (producto final) y proveniente de la formación del semiéster.

2.- Procedimiento para la obtención de agluti-

nantes para lacas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

23 JUN 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GOMEZ ACEBO Y POTIGO

P. P. ~~Remador J. Gomez Diet~~

