

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

20 FEB. 1979

11	NUMERO	10	A1
21	73550		
22	FECHA DE PRESENTACION		
	21 SET. 1978		

PATENTE DE INVENCION

60	PRIORIDADES:	62	FECHA	63	PAIS
61	NUMERO				
	P 27 42 584.9		22 de septiembre de 1.977		República Federal Alemana.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C 08 G		

54	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE RESINAS ALQUIDICAS DE SECADO AL-AIRE.

71	SOLICITANTE (S)
	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72	INVENTOR (ES)
	Rolf Dhein, Günter Ruf., Lothar Fleiter., Johannes Beckers.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	GOMEZ ACEBO.

5

Ya se conocen desde hace tiempo las resinas alquídicas de secado al aire, modificadas con ácidos grasos insaturados y otros ácidos monocarboxílicos y, representan, en el terreno del lacado para la reparación de automóviles y de la industria una clase de aglutinantes muy importantes.

10

Para mejorar la elaboración y la calidad de las lacas, así como el secado inicial, el secado completo, el volver a lacar por encima, la resistencia a los agentes atmosféricos y la tonalidad de blanco se desarrollan continuamente nuevos sistemas y proporciones de mezcla para los componentes de aglutinante. A pesar de estas mejoras existe sin embargo aún una necesidad en ulteriores productos mejorados.

15

Es sabido que, por ejemplo, los ácidos benzóicos mejoran la resistencia a los alcalís y la dureza de los revestimientos de las resinas alquídicas modificadas con ácido graso y dan unos tiempos de secado más breves (patente US 2.915.488 de Heyden Newport Chemical). Mediante el empleo de ácido p-terc.-butilbenzónico se puede lograr una mejora de la resistencia al amarilleamiento, el mantenimiento del brillo así como la compatibilidad a los disolventes, (patente US 2.618.616 Shell). En las resinas alquídicas modificadas con ácido benzónico, de aceites muy cortos, se pudo lograr mediante una proporción seleccionada entre pentaeritrita y trimetilol-etano, así como el empleo de ácidos ricinénicos, un ulterior acortamiento de los tiempos de secado (patente US 3.329.634 Commercial Solvents).

20

25

30

Las resinas alquídicas de aceites cortos con menos de un 40% de ácidos grasos, tal y como se mencionan en las dos patentes citadas en último lugar, no han alcanzado sin embargo una gran importancia como únicos aglutinantes en

el terreno de los lacados de secado al aire para la reparación de automóviles y lacas industriales debido a su defectuosa elasticidad, su reducida capacidad de reticulación y debido a una resistencia a los productos químicos o bien disolventes menos buenas así como una mala aptitud para su lacado por encima. Un mayor contenido en ácido graso en el aglutinante produce, sin embargo, además de una mejor reticulación y elasticidad una óptica muy mejorada en los revestimientos así fabricados (llenado, fluidez, brillo).

Las mezclas de ácido graso conteniendo enlaces dobles conjugados (ácidos conjuénicos) - obtenidos por deshidratación de ácido ricinólico y/o por isomerización catalítica de ácidos grasos naturales o bien de sus ésteres- se han recomendado repetidas veces para la obtención de aglutinantes de secado al aire (por ejemplo Paint Manufacture, Mayo 1.977. página 28). Investigaciones más detalladas dieron sin embargo la conclusión de que los ácidos grasos conjuénicos desarrollan su efecto óptimo en una resina alquídica con una longitud de aceite del 60%, donde solo una reducida proporción de los enlaces dobles conjugados presenta una disposición trans-trans, para lograr un secado al aire suficiente (veáse Paint, Oil and Colour Journal, Mayo 1964, página 1194; Fette, Seifen, Anstrichmittel 68, 1966 (4), página 279). Rheineck y Zimmermann han hallado en la comprobación de los ésteres glicerínicos de los ácidos octadiencarboxílicos que para un tiempo de secado corto un 35 hasta 45% de los restos doblemente insaturados han de ser dienos conjugados (Paint, Oil and Colour Journal, julio 1964, página 26; Der Farbenchemiker - Fette, Seifen, Anstrichmittel - 71, 1969, página 7). Los mismos aceites y las resinas alquídicas de aceite largo con más de un 50% de ácidos grasos

secan sin embargo aún demasiado lentamente y tienen solo una dureza insuficiente y una resistencia a los agentes atmosféricos insuficientes.

5 Sin embargo se conocen también resinas alquídicas de aceites medios con un 40 hasta 50% de contenido en ácido graso a base de ácidos grasos conjuénicos insaturados conjugados, pero estos se recomiendan evidentemente debido a su secado insuficiente solo para las lacas de cochuración (Fette, Seifen, Anstrichmittel 68, 1966 (12), 1038; Firmenschrift 10 der Harburger Fettchemie "Isomerginsäuren", September 1971, página 5).

15 A continuación se denominan los ácidos grasos doblemente insaturados como "ácidos diénicos", los ácidos grasos doblemente insaturados con enlaces dobles conjugados como "ácidos conjuénicos" y los ácidos grasos simplemente insaturados como "ácidos monoénicos".

20 El objeto de la invención son las resinas alquídicas de secado al aire, de aceites medios, que por 100 partes en peso de resina libre de disolvente contienen condensados 5 hasta 15 (preferentemente 6 hasta 14) partes en peso de ácidos monocarboxílicos aromáticos y 41 hasta 52 partes en peso (preferentemente 43 hasta 49 partes en peso) de ácidos grasos, donde un 30 hasta 95 % en peso (preferentemente un 40 hasta 80% en peso) de los ácidos grasos son ácidos diénicos y el resto ácidos monoénicos y ácidos grasos saturados, bajo 25 la condición, de que los ácidos diénicos contengan enlaces dobles conjugados en una proporción de manera que 100 partes en peso de resina contengan 10 hasta 33 partes en peso (preferentemente 15 hasta 31 partes en peso) de ácidos conjuénicos 30 y que la proporción en peso entre ácidos monoénicos y ácidos

conjuénicos sea de un 0,3 hasta 1,3, preferentemente 0,45 hasta 1,1). Con especial preferencia se encuentran por 100 partes en peso de resina 44 hasta 48 partes en peso de ácidos grasos y 10 hasta 13 partes en peso de ácidos monocarboxílicos aromáticos, la resina contiene 22 hasta 30 partes en peso de ácidos conjuénicoa y la proporción monoeno/conjueno es de 0,43 hasta 0,63.

Al mantenerse estas condiciones se obtienen resinas alquídicas de aceite medio que son reticuladoras al aire y poseen buenas propiedades; en base de los conocimientos actuales era sin embargo de esperar una reticulación al aire insuficiente y un óptimo en las propiedades solo al emplear ácidos grasos conjuénicos con pocos enlaces dobles trans-trans, (Fette, Seifen, Anstrichmittel 68, 1966 (4), página 279) o al emplear mezclas de ácido graso con un grado de conjugación de un 35 hasta 45% (Fette, Seifen, Anstrichmittel 71, 1969, página 7). Además no era de esperar una influencia por el contenido monoénico ya que los ácidos monoénicos hasta ahora se consideraban agentes de modificación inactivos a la reticulación en una resina alquídica (Kittel, Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, tomo I/1, página 138, Houben-Weyl XIV/2, página 45).

El contenido total en ácido graso de las resinas alquídicas según la presente invención se encuentra en la zona de un 40 hasta 52%, referido a la resina alquídica sólida y se limita esencialmente por los factores viscosidad de la solución de resina alquídica o bien contenido en sólidos de las lacas listas para aplicar, elasticidad, llenado y fluidez hacia abajo, o buen dureza y velocidad de secado, hacia arriba, y depende de la finalidad de empleo en cada caso para la resina alquídica.

Es necesario un contenido de como mínimo un 15% de ácidos diénicos en la resina alquídica libre de solvente para que los revestimientos obtenidos de las resinas alquídicas según la presente invención tengan una reticulación suficiente y con ella una resistencia suficiente a los productos químicos; con contenidos en ácidos diénicos superiores a un 40% no se logra ningún incremento. Con un contenido en ácidos conjuénicos inferior a un 10% ya casi no se aprecia el aumento de la velocidad de reticulación, obteniéndose resinas alquídicas de secado inicial y secado total más lento; los productos con contenidos en ácidos conjuénicos superiores al 33%, por el contrario, dificultan la preparación de las resinas alquídicas y conducen a una viscosidad indeseadamente alta. Si la proporción entre ácidos monoénicos y ácidos conjuénicos se encuentra por debajo de los límites de la presente invención se obtienen resinas alquídicas con insuficiente secado total, pegajosidad, resistencia a la bencina, pulverización por encima y endurecimiento, si la proporción entre ácidos monoénicos y ácidos conjuénicos se eleva a más de 1,3 entonces esto también tiene como consecuencia un tiempo de secado inicial y secado total más lento, así como una peor pegajosidad, resistencia a la bencina y pulverización por encima.

Ácidos monocarboxílicos aromáticos adecuados, que se pueden emplear simultáneamente para aumentar la dureza del revestimiento en cantidades de un 5 hasta un 15% en peso, referido a la resina alquídica sólida, son, por ejemplo, ácido benzóico, ácido p-terc.-butilbenzóico y otros ácidos alquilbenzóicos; para ajustar propiedades especiales, también los ácidos naftalincarboxílicos, ácidos benzóicos con sustituyentes que no representen restos alquilo y ácidos hidroge-

nados.

Poliolos usuales para la obtención de los poliésteres son, por ejemplo, los dioles, tales como etileno y propilenglicol, butandiol y hexandiol, así como otros isó-  
5 meros ramificados y sustituidos, trioles, tales como glicerina, trimetiloletano y sus homólogos superiores, pero también los hexantrioles, los alcoholes tetrafuncionales, tal como por ejemplo pentaeritrita o los alcoholes trifuncionales dimeriza-  
dos por la formación de éter, tal como bis-(trimetilolpropano),  
10 también se pueden emplear como polialcoholes los alcoholes de mayor funcionalidad, tales como los alcoholes del azúcar y la pentaeritrita di- o trimerizada por formación de éter. La selección del componente polioliol depende, entre otros, del contenido deseado en grupos hidroxilo libres en la resina alquí-  
15 dica terminada, de la cantidad total de ácidos monocarboxílicos o también de los criterios tales como solubilidad y diluibilidad de la resina alquídica; frecuentemente se pueden optimar también determinadas propiedades por la combinación de diferentes poliolos.

20 Como ácidos policarboxílicos que se pueden emplear para la obtención de las resinas alquídicas de la presente invención entran en consideración:  
los ácidos dicarboxílicos alifáticos, tales como por ejemplo ácido adípico, sus homólogos superiores e inferiores, así  
25 como sus derivados alquil-sustituidos, los ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos, tales como por ejemplo ácido hexahidrof-  
tálico, los ácidos dicarboxílicos aromáticos, tales como por ejemplo (anhídrido), de ácido ftálico, ácido iso- y tereftálico, también los ácidos policarboxílicos aromáticos policíclicos,  
30 tales como por ejemplo ácido benzofenon -2,4'-dicarboxílico.

En los ácidos policarboxílicos olefínicos se ha de observar de que bajo circunstancias pueden reaccionar con los ácidos grasos conjugados y por una parte por esta razón se pueden desplazar el contenido conjuénico, por otra parte se obtienen resinas alquídicas con, bajo circunstancias, pesos moleculares superiores; teniendo en consideración estas circunstancias se pueden emplear también, por ejemplo, (anhídrido) de ácido maléico, ácido itacóico, ácido tetrahidroftálico, (+ derivados) así como ácido biciclo-2,2,1-hept-2-en-5,6-carboxílico.

Para la obtención de las mezclas de ácido graso que se pueden utilizar para las resinas alquídicas de la presente invención hay una serie de procedimientos, tal como por ejemplo la isomerización catalítica de mezclas de ácidos grasos naturales, en caso dado en forma de sus (metil)-ésteres. Aquí se seleccionan las mezclas de ácido graso ventajosamente de manera que, teniendo en consideración el grado de isomerización alcanzable, ya antes de la isomerización presenten la proporción de ácidos carboxílicos simplemente insaturados necesaria para la obtención de las resinas alquídicas de la presente invención. Como ejemplos sean aquí mencionados: las mezclas de ácidos grasos que se obtienen de aceites de soja, de girasol, alazor, cacahuete, semilla de algodón, colza, maíz, olivas, pero también determinados aceites o grasas animales, -eventualmente tratadas previamente- o que se obtienen durante su elaboración.

También se pueden emplear determinadas mezclas de ácidos grasos que se obtienen por deshidratación de ácidos grasos de aceite de ricino, en caso dado en combinación con procedimientos de isomerización y/o destilativos y/o de otra índole. Según la composición de las mezclas de ácido

graso puede ser sin embargo también necesario agregar ulte-  
riores mezclas de ácidos grasos, en caso dado también aquellas  
que no contengan ningún ácido conjuénico, en caso dado también  
ácidos grasos pueros, tales como ácido etilhexánico o ácido  
isononánico, para mantener así las condiciones de la presente  
invención.

En los ejemplos a continuación las partes  
son siempre partes en peso.

EJEMPLO 1.-

Resina alquídica con un contenido en ácido graso de un 49%,  
un contenido en ácidos grasos diénicos de un 23% y una propor-  
ción monoénica-conjuénica de 1,1.

1339 partes de ácido graso conjugado de  
aceite de soja, 1150 partes de anhídrido de ácido ftálico,  
1006 partes de pentaeritrita , 754 partes de ácido graso de  
aceite de colza, 361 partes de ácido benzóico se calientan  
conjuntamente, conduciendo a través 6 litros de nitrógeno,  
en una caldera de remanita de 6 litros de capacidad, dotada de  
agitador y puente de destilación, en el transcurso de 90 minu-  
tos a 140°C, después durante ocho horas a 220°C. Después de  
otras 6 horas ascendió la viscosidad (DIN 53.211, 50% de con-  
tenido en sólidos en xileno) a 31 segundos. La temperatura se  
bajo a 200°C; después de 3 horas a 200°C ascendió la viscosi-  
dad a 50 segundos con un índice de acidez de 11. Después de  
enfriar a 140°C se extrajo una muestra al 100%, cuya viscosi-  
dad ascendió a 66 segundos y su índice de acidez a 8,5. La  
restante resina alquídica se diluyó previamente con bencina  
de ensayo a un 70%. La viscosidad al 40% en la resina de ensayo  
ascendió a 57 segundos.

A continuación se preparó de la resina al-

quídica previamente disuelta una forma de suministro que contenía 55 partes de sólidos, 35 partes de bencina de ensayo y 10 partes de xileno.

5 Frotando dos veces en un cilindro con barras dobles se preparó de ésta, bajo adición de un 65% de dióxido de titanio RKB 2<sup>(R)</sup> (Bayer AG) una masa de pigmento que presentaba una finura de grano de 0-10  $\mu$ . Después de agregar 1,5 partes de butanonoxima, al 55% en bencina, 4,2 partes de acetato etilglicólico, una parte de octoato de cobalto, (6% de Co), 4,2 partes de octoato de plomo (Pb 24) y 3 partes de 10 una solución al 1% de aceite de silicona en sileno se ajustó con una mezcla de disolventes de bencina de ensayo-xileno 1:1 una viscosidad (Din 53.211) de 100 segundos. Esta laca blanca se aplicó después de un tiempo de maduración de 24 horas en un 15 espesor de película húmeda de 180  $\mu$  (dando espesores de película seca de 50-55  $\mu$ ) sobre placas de vidrio o bien después de seguir diluyendo a 20 segundos se pulverizó sobre chapas que se habían imprimado con Permaloid-NC- combinado, ascendiendo también aquí el espesor de capa a 50-55  $\mu$ . Se 20 enjuició según los siguientes criterios:

1. Tiempo de secado:

A 21-22°C y 60-65% de humedad relativa del aire se muestrearon en períodos de cada vez 30 minutos las 25 películas aplicadas sobre las placas de vidrio; se determinó el tiempo hasta estar la superficie de la película libre de pegajosidad. En todos los ejemplos y ejemplos comparativos ascendió el tiempo hasta estar seco al polvo (  $\hat{=}$  grado de secado 1 según DIN 53.150) a 30-60 minutos.

2.- Dureza a la uña:

30 a) después de 16 horas a temperatura ambiente, placa de vidrio

- b) después de 45 horas a temperatura ambiente, placa de vidrio,  
c) después de 16 horas a temperatura ambiente, sobre chapas  
imprimadas.

5 Se determinó en cada caso la posibilidad en la que la laca se podía levantar del sustrato con la uña del dedo.

3.- Dureza al péndulo según König medido en segundos en las películas aplicadas sobre las placas de vidrio después de

- 10 a) 16 horas a temperatura ambiente    b) 45 horas a temperatura ambiente.

4.- Secado total:

Después de levantar la película se determinó el grado de secado del lado inferior de la película:

- 15 a) después de 16 horas a temperatura ambiente  
b) después de 45 horas a temperatura ambiente.

5.- Despegabilidad:

20 Después de secar durante 16 horas a temperatura ambiente se aplicó una tira adhesiva de papel de crepé con el pulgar sobre la película de laca (placa de vidrio) con una presión de 700-800 g durante 1 min., después se levantaron inmediatamente las tiras adhesivas y se enjuició visualmente lo que quedaba:

- a) después de 15 minutos    b) después de 30 minutos.

6.- Resistencia a la bencina super:

25 Después de secar durante 16 horas a temperatura ambiente se recubrió la película de laca (chapa imprimada) con un algodón impregnado en combustible super. Después de un período de actuación de 1 min., se retiró el algodón y se enjuició el aspecto de la superficie de la película después  
30 de un período de regeneración de 30 minutos.

### 7. Pulverización por encima;

Después de un secado durante 16 horas a temperatura ambiente se esmerilaron las películas (chapa imprimadas) con papel esmeril del nº 360 en húmedo, después de secar se pulverizó por encima con la misma laca de la primera película ("consigo mismo") y se seco a temperatura ambiente. Se enjuició visualmente el aspecto de la nueva superficie formada.

En el enjuiciamiento se subdividió, siempre que no se indiquen magnitudes de medición, en 6 etapas bastas y en cada caso tres etapas intermedias: 0= excelente; 1= muy buena; 2= buena; 3= moderada; 4= mala; 5= muy mala. Etapas intermedias (como ejemplo) 2,3; 2,5; 2,8.

#### EJEMPLO 2.-

Según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 se preparó una resina alquídica de los siguientes componentes: 1543 partes en peso de ácido graso de soja conjugado, 515 partes de ácido graso de soja, 534 partes de ácido p-terc. butilbenzónico, 1020 partes de pentaeritrita, 1132 partes de anhídrido de ácido ftálico.

La resina alquídica terminada presentaba las siguientes características: índice de acidez (referido a la resina sólida) 8,5, viscosidad (al 40% en bencina de ensayo): 56 segundos; la proporción entre ácidos monoénicos y ácidos diénicos conjugados es de 0,62, el contenido en ácidos diénicos asciende a un 27,5%, el contenido en ácidos conjuénicos asciende a un 18,5%.

#### EJEMPLO 3.-

Según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 se preparó una resina alquídica de los siguientes componentes: 2056 partes de un ácido graso de soja conjugado de alto grado,

534 partes de ácido p-terc.-butilbenzónico, 1020 partes de pentaeritrita, 1110 partes de anhídrido de ácido ftálico.

La resina alquídica terminada tenía las siguientes características: índice de acidez 12,2; viscosidad (al 40% en bencina de ensayo): 88 segundos; la proporción entre ácidos monoénicos y ácidos diénicos conjugados es de 0,51; el contenido en ácidos diénicos asciende a un 29%, el contenido en ácidos conjuénicos asciende a un 27,5%.

Ejemplo comparativo 1.-

Según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 se preparó una resina alquídica de los siguientes componentes:

2056 partes de ácido graso ricinénico, 534 partes de ácido p-terc.-butilbenzónico, 1130 partes de anhídrido de ácido ftálico, 1020 partes de pentaritrita. La resina alquídica terminada presentaba las siguientes características: índice de acidez: 8,1; viscosidad (al 40% en bencina de ensayo): 75 segundos; la proporción entre ácidos monoénicos y ácidos diénicos conjugados es de 0,21; el contenido en ácidos diénicos asciende a un 39%, el contenido en ácidos conjuénicos asciende a un 19,5%.

Ejemplo comparativo 2.-

Como ulterior comparación se empleó una resina alquídica usual en el mercado a base de aceite de soja-ácidos grasos, ácido benzónico, pentaeritrita, anhídrido de ácido ftálico con un contenido en ácidos grasos de un 46%. Análisis cromatográfico de gas de los ácidos grasos empleados para los ejemplos y los ejemplos comparativos:

	Acido graso	Total de ácidos grasos	Acidos monoénicos	Acido linólico	Acidos diénicos conjugados X)
5	Acido graso de aceite de colza	6	71	14	9 (9)
	Acido graso de soja conjugado	16	25	7	52 (1)
10	Acido graso de soja altamente conjugado	8	30	3	59 (2)
	Acido graso ricinánico	6	9	43	42 (-)
15	Acido graso de soja	18	23	57	2 (2)

x) inclusive ácidos linolénicos (contenido aproximado entre paréntesis)

	Proporción monoénico conjugado	Acidos diénicos (%)	Acidos conjugados (%)	Indice de ácidos	Viscosidad (seg)	Tiempo de secado	Dureza de la uña			Dureza al péndulo			Tiempo de secado total		Dorpeabilidad		Resistencia a la bencina	Sobre pulverización
							a	b	c	a	b	A	B	a	b			
Ejemplo 1	1,3	22	16	8,2	57	3,5	2,0	1,5	2,5	18	20	1,3	0,5	2,0	0	2,0	0	
Ejemplo 2	0,82	27,5	18,5	8,5	56	2,5	3,0	2,5	2,5	18	21	1,3	1,0	2,0	0	2,5	0	
Ejemplo 3	0,50	29	27,5	12	80	3,5	2,5	2,0	2,0	18	21	1,3	0,8	0	0	3,0	0	
Ejemplo comparativo 1	0,21	39	19,5	8,1	75	2,5	3,8	3,3	3,5	15	17	2,0	1,5	4,0	3,5	3,5	3,5	
Ejemplo comparativo 2	∞	26	∞	5	70	3,5	3,8	3,0	3,8	14	17	3,0	2,0	4,5	4,0	5,0	4,0	

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.

5

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la obtención de resinas alquídicas de secado al aire, con contenido medio de aceite, caracterizado porque por 100 partes en peso de resina se condensan 5 hasta 10 partes en peso de ácidos monocarboxílicos aromáticos y un 41 hasta 52% en peso de ácidos grasos, siendo un 30,0 hasta 95,0% en peso de los ácidos grasos, ácidos diénicos y el resto ácidos monoénicos y ácidos saturados, bajo la condición de que los ácidos diénicos contengan enlaces dobles conjugados en una proporción tal de manera que 100 partes en peso contengan 10 hasta 33 partes en peso de ácidos conjuénico, y porque la proporción en peso entre el ácido monoénico y el ácido conjuénico es de 0,3 hasta 1,3.

15 2.- Procedimiento para la obtención de resinas alquídicas de secado al aire, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 21 SEI. 1978

20 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO  
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz